



Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique

Sandy Tricoit

► To cite this version:

Sandy Tricoit. Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique. Autre. Université de Bourgogne, 2012. Français. NNT : 2012DIJOS054 . tel-01083061

HAL Id: tel-01083061

<https://theses.hal.science/tel-01083061>

Submitted on 15 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Spécialité : Chimie - Physique

par

Sandy TRICOIT

**Modélisation et simulation numérique de la propagation
de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré :
Contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone
en conditions de stockage géologique**

Soutenue le 14 novembre 2012 devant la commission d'examen :

R. P. NOGUEIRA	Professeur, LEPMI (Grenoble)	Rapporteur
P. REFAIT	Professeur, LaSIE (La Rochelle)	Rapporteur
F. BERNARD	Professeur, LICB (Dijon)	Examineur
D. CRUSSET	Ingénieur de Recherche ANDRA	Examineur
R. OLTRA	Directeur de Recherche CNRS, LICB (Dijon)	Directeur de thèse
B. VUILLEMIN	Professeur, LICB (Dijon)	Co-encadrant de thèse
J.-M. GRAS	Ingénieur Conseil Consultant ANDRA	Invité
P. COMBRADE	Ingénieur Conseil Consultant ANDRA	Invité

A ma grand-mère Vénus,

A la mémoire de Roger,

« Mettons en commun ce que nous avons de meilleur et enrichissons-nous de nos mutuelles différences.

Paul Valéry

Comme Dédale remet le fil à Ariane pour que Thésée retrouve son chemin, toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de mon projet de thèse ont enrichi mon raisonnement et mon quotidien. Je tiens à les remercier.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mes directeurs de thèse : Monsieur Roland Oltra, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur Bruno Vuillemin, Professeur de l'Université de Bourgogne. Je leur suis très reconnaissante de m'avoir accueillie au sein de l'équipe Electrochimie Interfaciale Corrosion pour réaliser ce travail de recherche. J'ai bénéficié de leurs compétences et de leur expérience dans le domaine de l'électrochimie et de la corrosion. Je remercie particulièrement Bruno Vuillemin pour son aide durant la rédaction du manuscrit et Roland Oltra pour sa disponibilité pendant la préparation de la soutenance. Je les remercie enfin tous deux d'avoir soutenu un projet innovant, alliant modélisation et simulation numérique au profit de la compréhension des mécanismes de corrosion.

Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à mon encadrant industriel, Monsieur Didier Crusset, Ingénieur à l'Andra. Il a permis le financement de cette thèse dans une thématique qui me tient à cœur et souvent controversée qu'est la gestion des déchets nucléaires. Je ne saurais jamais assez le remercier pour sa générosité, son soutien, sa confiance, son écoute et son esprit critique.

J'aimerais témoigner toute ma gratitude à l'ensemble des membres de ce projet, qui ont contribué activement à faire des réunions à l'Andra des journées riches en réflexions et discussions scientifiques, me permettant de progresser dans mon domaine. Ils ont participé à l'originalité de cette thèse : François Foct, Ingénieur EDF ; Nicolas Michau, Ingénieur à l'Andra, pour son implication en tant que géochimiste ; Jean-Marie Gras, Damien Féron et particulièrement Pierre Combrade, pour le temps qu'ils ont consacré et l'intérêt qu'ils ont porté à relire ce manuscrit, pour leurs remarques pertinentes ainsi que pour leur soutien ; à Sophia Necib, qui nous a conduit dans les souterrains incroyables de Bure, à 500 m de profondeur, pour une visite exceptionnelle des galeries et des instrumentations, dont je garderai un souvenir impérissable.

Je remercie vivement le Docteur Alison Davenport, de l'Université de Birmingham, d'avoir permis une collaboration fructueuse entre le CNRS et la Royal Society et de m'avoir offert l'opportunité de découvrir sa passion pour l'art du « lead-in-pencil ». Merci, à April et Wayne pour les échanges de compétences scientifiques.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à l'ensemble du Jury présent lors de la soutenance de thèse pour avoir jugé mon travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté : Frédéric Bernard, Professeur à l'Université de Bourgogne, m'a fait l'honneur de présider la Commission d'Examen ; Ricardo Nogueira, Professeur à l'Université de Grenoble et Philippe Refait, Professeur à l'Université de La Rochelle, ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, et je les remercie sincèrement pour leurs critiques constructives qui ont permis d'enrichir ce document ; Didier Crusset a participé à mon Jury de thèse en tant qu'examinateur ; Jean-Marie Gras et Pierre Combrade étaient invités à la soutenance de thèse.

Je tiens à saisir l'occasion qui m'est offerte pour exprimer ma vive reconnaissance aux ingénieurs du laboratoire de corrosion au CEA de Saclay pour leurs précieux conseils pendant la préparation de la soutenance : Fanny, Raphaël, Clara, Pierre, Florence et particulièrement Fabien ; Jean-Louis qui m'a soutenue jusqu'à la veille ! ; Benoit, qui m'a encouragée depuis le début à me dépasser et à entreprendre ce projet.

Une grand merci à toutes les personnes de l'ICB dont j'ai fait la connaissance.

Je tiens à commencer par une mention spéciale à deux amis dont la bonne humeur est communicante. Fabien, j'ai été très touchée par ton arrivée surprise à ma soutenance. Tu as toujours été d'une aide précieuse au labo et d'un immense soutien dans la vie. Merci à toi et à Ben (le 99% Marseillais...et 1% Dijonais !) pour vos encouragements sur les terrains de tennis, lieu que j'ai choisi indispensable pour suivre la devise : « Mens sana in copore sano ». J'ai toujours votre banderole ! Votre présence dans l'Equipe a contribué à rendre ces années de thèse agréables.

Je remercie ensuite les personnes que j'ai eu plaisir à côtoyer. Anthony, tu as toujours répondu à toutes mes questions, et j'ai apprécié nos échanges tennistiques ! Merci à mon Equipe : Antoine, à qui j'ai transmis le flambeau et avec qui j'ai partagé les réunions de l'Andra, bon courage à toi et surtout merci pour tous les services que tu m'a rendus (même à distance !) ; Claire, ma collègue de bureau, que j'ai vu arriver et avec qui j'ai partagé les

joies et les imprévus de la simulation ; Anh Quang, toujours prêt à m'aider immédiatement ; Linnette, pour sa gentillesse ; Céline pour son aide à la conception de nouvelles électrodes « lead-in-pencil »; Bruno, Laure et enfin Maxime. Merci à toutes les autres belles personnalités que j'ai rencontrées : Gilles (Gillou), toujours présent en cas de besoin ; jb, désolée pour ta voiture, je l'aimais bien !; jb, drôle malgré toi mais j'aimais bien t'expliquer les blagues... qui, par conséquent, n'étaient plus drôles !; Fabienne (Fa), ma sœur de rue ; Pauline (Popo) et Farid (fafa) pour leur joie de vivre ; Han ; Claudia et Marzena ; la fraîcheur suédoise des deux Martin et de Maxime ; Kevin, Doudou, Damien, Véver, Emilie et Emeline. Merci à vous tous pour les bons moments et surtout les fous rires partagés en votre compagnie, parce que Rire rend heureux !

Enfin, j'exprime toute ma sympathie envers toutes les autres personnes que j'ai rencontrées : Emmanuel Couqueberg et Stéphane Maître, personnels de l'Atelier, pour la préparation de ma cellule et des échantillons, Huayu, Laura, Marc, Semra, Omar, Karine, Magali et Lionel. Merci à Jérôme pour la découverte de l'ATCPB qui permet la cohabitation entre la physique et la chimie dans le beau monde de la science. Il me reste naturellement à remercier les physiciens de l'ATCPB, pour les restos et les soirées bowling : Aurélien, Mickaël, CH₂ et Philippe.

Enfin, j'adresse ma profonde reconnaissance envers mes proches pour leur encouragement et leur soutien dans les moments difficiles. Merci infiniment à toi Guillaume pour ton aide et ton dévouement en toutes circonstances. Merci à mes parents d'avoir fait celle que je suis devenue. Merci à mère et à ma sœur Audrey pour leur présence à mes côtés durant toutes mes études et encore aujourd'hui. Vous m'avez donné beaucoup ! A vous trois, cinq lettres pour vous dire : Merci !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. CONTEXTE DE L'ETUDE	9
I.1.a. Le stockage des déchets radioactifs à Vie Longue	9
I.1.b. Le système multi-barrières	12
I.1.c. La formation argileuse du Callovo-Oxfordien	13
I.1.d. Le surconteneur	15
I.1.e. Régimes de corrosion envisagés pendant le stockage	16
I.2. LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX	20
I.2.a. Mécanismes et cinétique	20
I.2.b. La corrosion généralisée	23
I.2.c. La corrosion par piqûres	26
I.2.d. Approche semi-empirique des vitesses de propagation de la corrosion	32
I.3. ETUDES SUR ANALOGUES ARCHEOLOGIQUES FERREUX	35
I.3.a. Produits de corrosion formés en milieu oxydant	36
I.3.b. Produits de corrosion formés en milieu anoxique	37
I.3.c. Vitesses moyennes de corrosion des objets dans les sols	37
I.4. SIMULATION DES PROCESSUS DE CORROSION HUMIDE	39
I.4.a. Modèles de corrosion généralisée	39
I.4.b. Modèles de corrosion localisée	42
I.4.c. Prise en compte des phases solides	47
I.5. OBJECTIFS DE L'ETUDE	52
CHAPITRE II CONCEPTION DES MODELES ET TECHNIQUES NUMERIQUES ET EXPERIMENTALES	55
II.1. DEFINITION DES MODELES UTILISES POUR LA REALISATION DES SIMULATIONS NUMERIQUES	58
II.1.a. Équations de transport/réaction	60
II.1.b. Vitesses de réaction chimique	62
II.1.c. Prise en compte de l'apparition de phases solides	64
II.1.d. Vitesses des réactions électrochimiques	67
II.1.e. Conditions aux limites	68
II.1.f. Description des modèles	69

II.2.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES MATERIAUX ET ELECTRODES « MODELES » ETUDIES	87
II.2.a.	Caractérisation de l'acier au carbone P265GH	87
II.2.b.	Mesures électrochimiques sur électrodes occluses	89
CHAPITRE III SIMULATION DE LA PROPAGATION DE LA CORROSION PAR PIQUES EN REGIME POTENTIOSTATIQUE		97
III.1.	PRESENTATION DES MODELES.....	100
III.1.a.	Géométrie.....	100
III.1.b.	Courbes de polarisation.....	101
III.1.c.	Récapitulatif des modèles de corrosion par piqûres.....	103
III.2.	VERIFICATION DES HYPOTHESES.....	104
III.3.	ÉTUDE PARAMETRIQUE PRELIMINAIRE SUR UNE PIQUE HEMISPHERIQUE.....	106
III.4.	DESCRIPTION CHIMIQUE DU MILIEU ELECTROLYTIQUE	108
III.4.a.	Profils de concentration.....	108
III.4.b.	Mise en évidence de la phase $FeCl_{2(s)}$	110
III.5.	INFLUENCE DU CONFINEMENT SUR LES PROCESSUS DE PROPAGATION DE LA CORROSION LOCALISEE.....	113
III.5.a.	Description de la géométrie initiale.....	113
III.5.b.	Influence du confinement sur la propagation de la corrosion localisée	115
III.5.c.	Influence du confinement sur l'apparition de $FeCl_{2(s)}$	120
III.6.	INFLUENCE DE LA PRECIPITATION DE $FeCl_{2(s)}$	122
III.6.a.	Porosité fixe	123
III.6.b.	Porosité variable	129
III.7.	INFLUENCE DE LA LOI DE VITESSE D'OXYDATION	131
III.7.a.	Courbes de polarisation.....	131
III.7.b.	Influence de la loi de vitesse d'oxydation en régime stationnaire sur la dissolution.....	133
III.7.c.	Evolution de la morphologie d'une piqûre en fonction de la loi de vitesse anodique.....	136
III.7.d.	Synthèse sur l'influence de la loi de vitesse d'oxydation	140
III.8.	BILAN	140
CHAPITRE IV APPROCHE EXPERIMENTALE SUR ELECTRODES OCCLUSES		143
IV.1.	COURBES INTENSITE POTENTIEL SUR ELECTRODES OCCLUSES	146
IV.2.	DISSOLUTION SOUS CONTROLE POTENTIOSTATIQUE	147
IV.3.	PRESENTATION DE L'EXPERIENCE DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE.....	151
IV.4.	INFLUENCE DU CONFINEMENT SUR LA CROISSANCE DE LA CAVITE	156
IV.4.a.	Evolution du courant en présence d'un film salin.....	156
IV.4.b.	Simulation d'une dissolution locale en présence d'un film salin	158
IV.4.c.	Transition régime ohmique – régime diffusif en fonction du confinement.....	160
IV.5.	SIMULATION D'UNE DISSOLUTION OCCLUSE EN L'ABSENCE DE FILM SALIN	161

IV.6.	ESTIMATION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS RESISTIVES	165
IV.6.a.	Mesure de l'impédance à haute fréquence.....	167
IV.6.b.	Mesure par saut de potentiel.....	169
IV.6.c.	Propriétés du film salin.....	172
IV.7.	BILAN	180
 CHAPITRE V SIMULATION DE LA PROPAGATION DE LA CORROSION PAR PIQUES EN POTENTIEL LIBRE.....		183
V.1.	LIMITATION DE LA CORROSION PAR LE COURANT CATHODIQUE EXTERNE	186
V.1.a.	Présentation du modèle de couplage.....	186
V.1.b.	Détermination du courant de couplage.....	188
V.1.c.	Influence du rapport de surface cathode/anode.....	192
V.1.d.	Couplage chimique.....	195
V.1.e.	Prédiction de l'apparition des phases précipitées	198
V.1.f.	Limitation du transport par la porosité.....	202
V.2.	BILAN	205
 CHAPITRE VI DISCUSSION		207
VI.1.	SYNTHESE DES RESULTATS ACQUIS SUR L'ETUDE DES PROCESSUS DE PROPAGATION DE LA CORROSION PAR PIQUES	210
VI.1.a.	Corrosion par piqûres en milieu chloruré et en régime potentiostatique	210
VI.1.b.	Simulation de la propagation de la corrosion par piqûres en potentiel libre	212
VI.1.c.	Bilan.....	214
VI.2.	CRITERES D'ARRET-PROPAGATION DE LA CORROSION	216
VI.2.a.	Influence de la chute ohmique.....	216
VI.3.	TRANSPOSITION DES SIMULATIONS AUX SITUATIONS REELLES DE STOCKAGE.....	222
VI.3.a.	Mise en place du régime de corrosion localisée dans le stockage	223
VI.3.b.	Compétition entre corrosion par piqûres et corrosion généralisée : confrontation des modèles de propagation de la corrosion des aciers au carbone avec les lois semi-empiriques	225
 CONCLUSION GENERALE.....		229
 TABLES DES ILLUSTRATIONS		235
 LISTE DES FIGURES		237
 LISTE DES TABLEAUX		246

ANNEXE A DEFINITION ET EVALUATION D'UN MODELE DE CORROSION UNIFORME DU FER EN MILIEU ANOXIQUE	249
<i>A.1. Présentation du modèle en milieu carbonaté désaéré.....</i>	<i>252</i>
<i>A.2. Mise en évidence de la précipitation de la sidérite</i>	<i>258</i>
<i>A.3. Simulation des vitesses de corrosion uniforme</i>	<i>262</i>
<i>A.4. Bilan du développement de la modélisation de la corrosion généralisée en milieu carbonaté.....</i>	<i>264</i>
REFERENCES	265

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La gestion des déchets radioactifs, principalement produits par les centrales nucléaires françaises, a été confiée à l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). Les déchets actuellement produits sont classés en trois catégories par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), suivant leur niveau de radioactivité, leur durée de vie et leur mode de gestion :

- les déchets TFA (de très faible activité) : ils proviennent essentiellement du démantèlement des installations nucléaires ou d'industries utilisant des matériaux naturellement radioactifs (ex. : gravats, plastiques, ferrailles). Leur activité (entre 1 et 100 Bq/g) est voisine de la radioactivité naturelle (jusqu'à 4 Bq/g). Ils contiennent des radionucléides à vie courte (période radioactive inférieure à 31 ans) et à vie longue (période radioactive supérieure à 31 ans). Ils représentent 20 % du volume total des déchets radioactifs.
- les déchets FMA-VC (de faible ou moyenne activité à vie courte, ou déchets A) : ils sont principalement issus du fonctionnement courant des installations nucléaires (objets contaminés : vêtements, gants, outils...), mais aussi de laboratoires, de la médecine, de l'industrie. Leur activité est comprise entre 100 Bq/g et 1 MBq/g. Ils représentent près de 70 % du volume des déchets radioactifs.
- les déchets MAVL (de moyenne activité à vie longue, ou déchets B) et les déchets HA (de haute activité à vie courte et à longue, ou déchets C) : ils sont essentiellement issus du traitement du combustible usé. Ce sont des gaines, des coques, des embouts (MAVL) ou des résidus non recyclables (HA). Ils présentent une radioactivité importante (jusqu'à 1 TBq/g) pendant quelques centaines de milliers, voire millions d'années. Ils représentent moins de 4 % de la quantité totale de déchets produits par les centrales mais concentrent la quasi-totalité de la radioactivité des déchets (99,9 %).

Seuls les déchets TFA et FMA-VC sont stockés dans des centres de surface actuellement en phase de surveillance ou d'exploitation. Une gestion plus sévère a été prévue pour les déchets B et C. D'ici 2025, le Centre industriel de stockage géologique (Cigéo) de Bure (Meuse/Haute-Marne) prévoit de les accueillir en couche géologique profonde (- 500 m). Pour ce faire, les déchets sont isolés grâce à une protection multi-barrières, constituée du colis renfermant les déchets, de l'ouvrage de stockage (contenant le colis), et de la géologie du site (formation argileuse du Callovo-Oxfordien). L'ensemble du dispositif a pour objectif de confiner et de retenir les radionucléides sur plusieurs millénaires avant leur relâchement dans la biosphère à un niveau de radioactivité 1000 fois plus faible que celui de la radioactivité naturelle.

L'ANDRA doit fournir à l'ASN l'assurance de la protection de l'écosystème grâce à une conception sûre des composantes du stockage, particulièrement pour les déchets vitrifiés C. Dans ce cas, le colis de déchets, en acier inoxydable, est inséré dans un ouvrage de stockage en acier non ou faiblement allié, appelé surconteneur. Un chemisage de même nature facilite leur mise en place et leur éventuel retrait dans les alvéoles. Notre étude porte sur la problématique de corrosion des composants en acier non allié (chemisage et surconteneur).

Le dimensionnement des composants métalliques doit permettre de garantir une résistance à la corrosion pendant toute la période d'activité thermique du stockage (pour éviter une dissolution de la matrice de déchets vitrifiés à une température supérieure à 50°C). Elle se déroulera principalement en milieu anoxique. Le choix du matériau pour le surconteneur et le chemisage s'est porté sur un acier non allié, car il subit préférentiellement une corrosion généralisée à long terme. Néanmoins, on ne peut exclure l'hypothèse de l'amorçage d'une corrosion par piqûres, favorisée pendant la première période du stockage en phase aérée. Afin de fournir toutes les garanties de sûreté à l'ASN, l'ANDRA doit donc démontrer que la corrosion généralisée prédominera à long terme, dans tous les types de scénarii.

Cette démonstration s'appuie sur une compilation de résultats issus d'un grand nombre d'essais de corrosion de structures enterrées en acier non ou faiblement alliés, et conduisant à l'établissement de lois semi-empiriques décrivant les différents régimes de corrosion. Ces lois tendent à montrer que la vitesse de corrosion généralisée est plus importante, à long terme, que la vitesse de corrosion localisée. Cette observation, même si elle s'appuie sur de nombreux retours d'expériences, reste empirique. Il est donc apparu nécessaire de comprendre

les lois physiques et chimiques à l'origine de ce comportement pour extrapoler aux échelles de temps du stockage.

En complément des approches empiriques ou semi empiriques, nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à l'utilisation de la simulation numérique comme outil de prédiction du comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion localisée.

Dans un premier temps, l'objectif est, à travers l'écriture de modèles réactionnels, de comprendre les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors des processus de corrosion et plus particulièrement lors de la corrosion par piqûres. Dans un second temps, il s'agira de confronter les résultats des simulations numériques obtenus par la méthode aux éléments finis, aux lois semi-empiriques évoquées précédemment, de façon à confirmer l'absence de risque d'endommagement par corrosion par piqûres des aciers qui seront choisis pour réaliser les ouvrages métalliques de stockage.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse intitulé « *Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique* ».

Dans ce projet, nous avons tenté de répondre à deux grands ensembles de questions concernant successivement :

- **l'aspect électrochimique** : quelles formes de corrosion localisée considérer ? Quelles sont les cinétiques de corrosion en milieu chloruré et carbonaté (milieu représentatif du stockage) ? Quelles seront les couches de produits de corrosion formés au cours du temps ? Quels facteurs pilotent réellement la propagation de la corrosion ?
- **l'aspect numérique** : comment représenter le processus de corrosion ? Quelles lois physiques et chimiques utiliser ? Quelles hypothèses simplificatrices émettre ? Comment représenter la formation des phases solides dans le milieu ?

L'ensemble de ces interrogations est abordé dans les six chapitres qui constituent le mémoire.

Le premier chapitre est consacré à l'état des connaissances sur la corrosion, susceptible d'apparaître dans les parties des ouvrages de stockage en acier au carbone. Ce volet bibliographique dresse une revue critique des modèles de propagation des différentes formes de corrosion et des lois semi-empiriques liées à la problématique proposée.

Le deuxième chapitre présente, dans un premier temps, la base théorique commune à l'ensemble des modèles numériques. Chaque modèle numérique y est détaillé précisément dans un tableau synoptique auquel le lecteur pourra se référer tout au long du manuscrit. Dans ce même chapitre sont décrites les méthodes de caractérisation électrochimique mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre traite le cas d'une corrosion localisée, à partir d'un modèle très conservatif. En effet, nous avons choisi de simuler la propagation, sous contrôle potentiostatique, d'un défaut unique, hémisphérique, que l'on nommera « piqure ». Il est montré, grâce aux simulations réalisées par la méthode aux éléments finis, qu'il est possible, à partir de différentes études paramétriques (géométrie, environnement...), de classer par ordre de sévérité les facteurs critiques responsables d'un accroissement ou d'une inhibition de la vitesse de corrosion localisée.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur électrodes occluses conçues selon une géométrie « lead-in-pencil », qui permet de reproduire la chimie locale se développant à l'intérieur d'un site de corrosion localisée. Ce volet expérimental inclut notamment les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de caractériser l'électrolyte et le film précipité.

Dans le cinquième chapitre, nous nous sommes focalisés sur le rôle de la présence de la surface externe adjacente à la piqure, dans les modèles numériques, afin de décrire l'évolution de la vitesse de corrosion localisée en potentiel libre.

Le sixième chapitre synthétise les résultats obtenus expérimentalement et numériquement. Il permet de discuter de l'intérêt des simulations numériques pour prévoir la vitesse de propagation de la corrosion par piqures d'un acier au carbone en milieu chloruré.

CHAPITRE I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Une revue bibliographique des connaissances acquises sur le comportement vis-à-vis de la corrosion des aciers non ou faiblement alliés est exposée dans ce chapitre. Après une présentation du cadre de l'étude, nous porterons une attention particulière sur les mécanismes de corrosion généralisée et localisée (propagation) ainsi que sur les différents moyens expérimentaux pour évaluer les vitesses de corrosion. Les données sur les analogues archéologiques seront également présentées. Une dernière partie sera consacrée à la synthèse des différents modèles de corrosion aqueuse proposés dans la littérature.

I.1. Contexte de l'étude

I.1.a. Le stockage des déchets radioactifs à Vie Longue

I.1.a.i. Les déchets à Vie Longue

Le combustible utilisé en réacteur des centrales nucléaires françaises est composé d'uranium naturel U^{238} , enrichi à 4% d' U^{235} , seul isotope fissile libérateur d'énergie. Après 4 à 5 ans en réacteur, le combustible usé (CU) contient 96 % de matières valorisables (94 % d' U^{238} , 1 % d' U^{235} et 1 % de plutonium) et 4 % de déchets ultimes.

L'uranium et le plutonium sont extraits du CU à l'usine de retraitement de la Hague. Ils sont recyclés (après ré-enrichissement en U^{235} pour l' U^{238}) en nouveau combustible. A l'heure actuelle, les déchets ultimes ne sont pas recyclables. Les plus toxiques sont les déchets radioactifs de Haute Activité et à Vie Longue (HA-VL), devant les déchets de Moyenne Activité à Vie longue (MA-VL). Les déchets HA-VL ne représentent que 5 % des déchets radioactifs en France mais concentrent près de 95 % de la radioactivité résiduelle après le traitement. La radioactivité est due aux radionucléides qu'ils contiennent. Ce sont principalement les produits de fission (émetteurs de rayonnements β , γ) et les actinides mineurs (émetteurs de rayonnements α) produits en réacteur lors des réactions nucléaires. Leur activité est considérable sur plusieurs milliers d'années. Ils nécessitent donc une gestion prioritaire et particulière. En France, c'est l'ANDRA (l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) qui est chargée d'évaluer la faisabilité d'un stockage en couche géologique profonde afin de préserver durablement l'Homme et l'environnement des émissions des radionucléides.

Les déchets HA-VL, appelés également déchets C en rapport avec leur mode de gestion spécifique, sont d'abord calcinés puis confinés dans une matrice de verre coulée dans un conteneur en acier inoxydable. Le niveau de radioactivité des déchets HA est tel – de l'ordre du milliard de Becquerels par gramme - qu'ils dégagent une forte chaleur (3 kW à 4 kW en moyenne pour un colis de 200 L contenant 150 L de déchets vitrifiés). Il faut donc prévoir une période intermédiaire entre leur production et leur éventuel stockage pour permettre une décroissance de leur puissance thermique. L'entreposage a été fixé à 20 ans pour les colis de déchets les plus anciens ou entre 60 et 70 ans pour les plus récents. Cette phase s'effectue en surface, dans des puits ventilés, sur leur site de production : à la Hague (usine AREVA), à Marcoule et à Cadarache (sites du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) [1].

Les déchets MA-VL concentrent un peu moins de 5 % de la radioactivité totale des déchets français. Ils font également l'objet d'une étude pour un stockage souterrain. Le stockage des combustibles usés est également envisagé dans les études de stockage profond, dans l'hypothèse où ceux-ci ne seraient plus traités à l'avenir.

I.1.a.ii. Le stockage des déchets HA-VL

Créée en 1979 au sein du Commissariat à l’Energie Atomique (CEA), l’Andra devient indépendante par la loi dite « Bataille » du 30 décembre 1991, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (HA-VL et MA-VL) [2]. Elle lui confère son statut d’établissement public à caractère industriel et commercial (Epic). La loi « Bataille », préconise trois grandes orientations pour le programme de recherche sur la gestion des déchets HA et MA-VL :

- Axe 1 : la séparation et transmutation des éléments radioactifs à vie longue, confiée au CEA. Ce procédé consiste à réduire le niveau de radioactivité des déchets, en séparant les résidus hautement toxiques des matières valorisables et en les transformant en éléments radioactifs de plus faible activité et/ou de durée de vie plus courte. La technique de transmutation ne pourra être mise en œuvre que dans les réacteurs de génération IV actuellement à l’étude.
- Axe 2 : l’étude du stockage dans les formations géologiques profondes, confiée à l’Andra.
- Axe 3 : l’étude de procédés de conditionnement et d’entreposage de longue durée en surface, pilotée par l’Andra [3].

L’Andra dispose de quinze ans pour proposer une étude de faisabilité d’un stockage souterrain en couches géologiques profondes (axe 2 de la loi), qui doit tenir compte du *respect de la protection de la nature, de l’environnement et de la santé, en prenant en considération les droits des générations futures* [2].

En 2005, l’Andra remet un rapport de synthèse (Dossier 2005). Grâce aux reconnaissances géologiques et aux études conduites dans le Laboratoire souterrain de la commune de Bure (55), l’Andra certifie que la formation argileuse du Callovo – Oxfordien (COx) du site de Meuse/Haute-Marne – présente des propriétés favorables à un stockage de déchets radioactifs HA-VL [4]. La loi « Bataille » est alors complétée par un texte voté le 28 juin 2006 [5], relatif à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. Cette nouvelle loi :

- prolonge les trois axes de recherches de la loi Bataille ;

- définit un calendrier des grandes étapes pour le développement d'un centre de stockage ;
- impose la prise en compte de la réversibilité dans la conception technique d'un centre de stockage profond. Celle-ci devra impérativement être d'une durée minimum de cent ans. Le principe de réversibilité permet de laisser aux générations futures le choix de *modifier la mise en œuvre du stockage ou d'inverser le processus si elles le souhaitent* ;
- établit le Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR) mis à jour tous les trois ans (en 2007, 2009 et 2012) : il fournit un bilan de la politique de gestion, évalue les besoins et définit les objectifs à atteindre.

En 2009, l'Andra remet à ses évaluateurs un ensemble de documents, bâtis sur 4 années de recherches supplémentaires. Les grandes options retenues pour la conception, la sûreté et la réversibilité du stockage sont données. En mars 2010, l'Andra crée le projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique). L'Agence lance au printemps 2011 les premiers appels d'offres de maîtrise d'œuvre pour la phase d'études. Le débat public sur le projet se tiendra en 2013. Fin 2014, l'Andra doit déposer la demande d'autorisation de création du centre de stockage. En 2016, un projet de loi doit fixer les conditions de réversibilité du stockage profond avant le début des travaux de construction prévu vers 2017. L'exploitation éventuelle du centre de stockage profond réversible commencera en 2025.

I.1.b. Le système multi-barrières

L'objectif d'un centre de stockage en couche géologique profonde est d'isoler les déchets radioactifs de l'Homme et de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité. Après une période de réversibilité d'une centaine d'année, le centre de stockage ne doit nécessiter aucune intervention de l'Homme.

Une installation de stockage est constituée d'alvéoles creusées dans la formation géologique hôte. Elles sont revêtues d'un chemisage métallique en acier non allié pour la mise en place et le retrait éventuel des colis de stockage (réversibilité). Le colis de stockage est constitué du colis primaire (matrice de verre contenant les radionucléides et coulée dans un conteneur en acier inoxydable) inséré dans un surconteneur en acier non ou faiblement allié.

Chaque alvéole respecte ainsi le concept multi-barrières reposant sur trois composantes :

- le colis primaire : sa fonction est d'empêcher le relâchement des radionucléides ;
- les ouvrages de stockage contenant les colis : le chemisage pour l'introduction des colis et le surconteneur contenant le colis primaire ;
- la roche hôte du Callovo – Oxfordien qui constitue la barrière naturelle.

Le centre de stockage est constitué de plusieurs de ces alvéoles, tunnels horizontaux borgnes. Chaque alvéole peut comporter 4 à 20 colis selon la puissance thermique. Lors de sa fermeture, l'alvéole est scellée par un bouchon d'argile gonflante [6]. La Figure I-1 illustre l'installation de stockage prévue pour les déchets HA-VL.

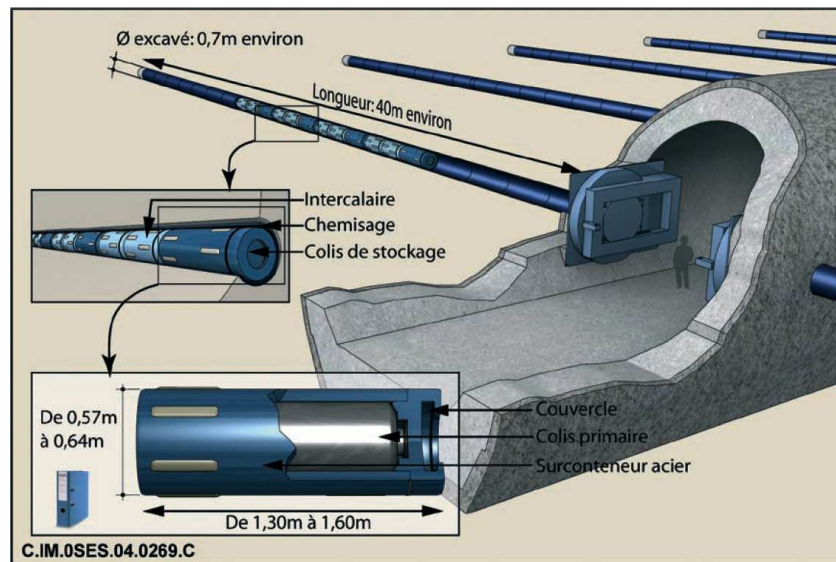


Figure I-1: Schéma des infrastructures du stockage mis en place pour les déchets HA-VL montrant les différentes barrières de protection (verre/fer/argile) vis-à-vis de l'environnement [4].

I.1.c. La formation argileuse du Callovo-Oxfordien

La formation argileuse du COx est âgée de plus de 155 millions d'années. Elle possède des qualités remarquables répondant aux fonctions de sûreté au cours du temps qu'exige le stockage géologique. Cette roche compacte se situe entre 420 et 550 mètres de profondeur, ce qui est suffisant pour qu'elle ne soit pas affectée par des phénomènes géologiques de surface : érosion, glaciation...

L'exothermicité des déchets est susceptible de provoquer des transformations minéralogiques irréversibles de l'argilite si leur température est trop élevée et si leur phase thermique est trop longue. La phase thermique est la période après la mise en stockage des déchets pendant laquelle la température au cœur du verre excède 50 °C. Elle est de l'ordre du millénaire pour les déchets HA les plus récents [7]. Les alvéoles de stockage ont donc été dimensionnées pour que la température au point le plus chaud de la roche n'excède pas 90 °C sur quelques siècles et soit inférieure à 40 °C après 1 000 ans, afin de préserver toutes ses caractéristiques mécaniques favorables, énoncées ci-après.

La roche est saturée en eau, que l'on appelle eau porale ou interstitielle. La formation se caractérise par une faible perméabilité (5.10^{-13} et 5.10^{-14} m/s) et une très faible porosité de 15% en moyenne [7, 8]. De ce fait, l'eau circule très lentement, ce qui limite son arrivée jusqu'aux matériaux barrières et retardent leur dégradation. La composition chimique de l'eau porale de Bure dans le COx est une donnée essentielle pour estimer la vitesse de corrosion des ouvrages et les mécanismes de transfert des radionucléides en solution. L'eau de Bure possède un potentiel plutôt réducteur (potentiel d'oxydo-réduction de -199 mV/ESH) et est tamponnée grâce à la forte teneur en carbonate dans la roche (de 30 à 50 %). La neutralité permet de réduire la solubilité de nombreuses substances radioactives dans l'eau après sa contamination [7, 8]. La concentration totale en carbone inorganique dissous, appelée (CIT : Carbone Inorganique Total), est la somme des concentrations des espèces carbonatées ($CO_2(aq)$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} , et HCO_3^-). Les éléments Cl, S (sous forme d'anions sulfate SO_4^{2-} dans l'eau souterraine), Na et Ca sont majoritaires. Le Tableau I-1 présente les concentrations des éléments contenus dans l'eau interstitielle ainsi que les principaux paramètres physico-chimiques utiles pour les conditions initiales des modélisations [9].

La capacité de rétention des radionucléides en solution par cette roche pourrait empêcher le relâchement des éléments radioactifs dans l'environnement pendant quelques centaines de milliers d'années. L'âge de la formation et sa stabilité géologique assure le maintien de ses propriétés favorables au confinement sur ces échelles de temps.

Tableau I-1 : Composition chimique élémentaire de l'eau porale de l'argilite du Callovo-Oxfordien à 25°C.

	mmol/L		
CIT*	4,2 ± 0,6	pH	7,2 ± 0,2
Fe	0,015 ± 0,011	Eh _{ESH}	-199 mV
Na	56 ± 0,4	log (P _{CO₂})	- 2 bar
Cl	41 ± 11		
Ca	7,6 ± 1,4		
S	19 ± 4		
K	0,9 ± 0,3		
Mg	5,9 ± 1,1		
Sr	0,25 ± 0,02		
Si	0,14		

*CIT : Carbone Inorganique Total

I.1.d. Le surconteneur

I.1.d.i. Fonction de sûreté à long terme

Avant d'être introduit dans l'alvéole de stockage, chaque colis primaire est confiné dans un surconteneur. Sa fonction première est une fonction de sûreté à long terme. Il joue également le rôle de diffuseur thermique. Il doit protéger les déchets vitrifiés de l'humidité pendant leur phase thermique (durée pendant laquelle la température au cœur du verre est supérieure à 50 °C). Sans la présence du surconteneur, l'arrivée précoce d'eau au contact du colis primaire pendant la phase thermique, provoquerait la rupture du conteneur en acier inoxydable au bout d'une dizaine d'années [6]. Il en résulterait une accélération de l'altération du verre et une dissémination précoce des radionucléides. Or, des températures supérieures à 50 °C augmentent les incertitudes sur le comportement des radionucléides en solution. Le surconteneur a donc été conçu pour protéger le colis de l'eau tant que la température au sein de ce dernier n'est pas redevenue inférieure à 50 °C.

I.1.d.ii. Choix du matériau du surconteneur

Le matériau privilégié pour le surconteneur est l'acier carbone type P235 ou P275. Ce métal est plus sensible à la corrosion généralisée dont les processus sont, a priori, mieux maîtrisés et plus prévisibles que la corrosion localisée, susceptible d'apparaître sur les aciers inoxydables. De plus, l'étude des vitesses de corrosion sur des objets anciens d'âges compris entre 100 à 2 000 ans, a montré qu'elles étaient très faibles (0,1 à 10 μm par an). Ils ont notamment donné de nombreuses informations sur le comportement des couches de produits de corrosion et leur caractère protecteur [7].

Le surconteneur est composé d'un couvercle du même matériau soudé après l'introduction du colis primaire dans le surconteneur. La bonne soudabilité de ces aciers carbone en fait donc des candidats privilégiés.

I.1.d.iii. Dimensionnement du surconteneur

Le surconteneur, d'épaisseur utile de 55 mm, a été dimensionné en retenant des hypothèses très conservatives. Une épaisseur de 28 mm en paroi a été calculée pour résister à une pression extérieure de 12 Mpa [7]. Une épaisseur de 27 mm est dédiée à la corrosion généralisée, estimée à quelques microns par an. Le surconteneur resterait étanche sur une durée de 4 000 ans, bien au-delà de la phase thermique des déchets C.

I.1.e. Régimes de corrosion envisagés pendant le stockage

I.1.e.i. Corrosion généralisée de l'acier non ou faiblement allié

Trois situations peuvent être envisagées au cours du stockage, en ce qui concerne les différents régimes de corrosion des enveloppes en acier non ou faiblement allié (surconteneur et chemisage) :

La phase oxydante

Elle correspond à la première phase après fermeture des ouvrages de stockage. Pendant cette phase, l'argilite en paroi des alvéoles de déchets sera désaturée. Les risques de corrosion évolueront en fonction de l'humidité relative du milieu :

Au début de l'exploitation du stockage, les déchets vitrifiés dégageront encore une forte chaleur. L'humidité relative dans l'alvéole ne sera donc pas assez importante pour permettre l'apparition d'un film d'eau à la surface du métal. Cette situation correspond à des conditions de **corrosion en phase gazeuse (ou corrosion « sèche »)**. La corrosion en phase gazeuse est assez lente, du fait de la formation à la surface de l'acier d'une fine couche d'oxyde protectrice, à travers laquelle les espèces chimiques doivent diffuser à l'état solide pour pouvoir réagir. La consommation de métal ne devrait pas dépasser 100 µm en un siècle selon les estimations les plus pessimistes [4].

Lorsque l'humidité relative à l'intérieur de l'alvéole dépassera une valeur critique (entre 40 et 70 % selon la composition de l'atmosphère et l'état de surface de l'acier), un film d'eau apparaîtra par condensation et se déposera progressivement à la surface de l'ouvrage de stockage, ce qui provoquera une corrosion gouvernée par la quantité d'oxygène dissous. Étant en présence de films d'eau condensée, on peut donc parler de « **corrosion atmosphérique** ». Cependant, dans le cas du stockage souterrain, il n'y aura pas l'alternance des cycles humidification – séchage que l'on retrouve dans la majorité des cas de corrosion atmosphérique en milieu ouvert. Il s'agira plutôt d'une corrosion humide permanente ou **corrosion en phase aqueuse en conditions oxydantes**.

Durant cette phase l'apport d'oxygène sera limité :

- par la mise en place d'un bouchon d'étanchéité en tête d'alvéole afin de limiter les échanges de gaz avec la galerie d'accès ;
- par la consommation de l'oxygène due à l'activité des micro-organismes ou la corrosion des éléments métalliques (le surconteneur et particulièrement le chemisage).

Le passage de la corrosion en phase gazeuse à la corrosion atmosphérique devrait se traduire par une augmentation notable de la vitesse de corrosion des ouvrages de stockage en acier non ou faiblement allié. Les essais réalisés en milieu argileux donnent des vitesses de corrosion généralisée de l'ordre quelques dizaines de microns par an [6].

La période anoxique

Elle débutera lorsque tout l'oxygène aura été consommé, au bout d'une dizaine d'années environ [7]. L'argilite devrait alors avoir retrouvé son état de saturation initiale. La **corrosion en phase aqueuse en condition réductrice** sera la forme de corrosion dominante. La température sera maximale (90 °C au niveau du surconteneur) et commencera à décroître. Toutefois, au terme de cette période, la température n'aura pas retrouvé son niveau naturel initial (22 °C dans l'argilite). D'après les essais expérimentaux, la vitesse de corrosion dans les conditions de la phase anoxique devrait être réduite à quelques microns par an en raison de la présence des produits de corrosion qui formeront une gangue protectrice.

Arrivée d'eau au contact du colis primaire

Cette situation a été envisagée dans la mesure où la rupture du surconteneur interviendrait après une durée de l'ordre du millier d'années. Dans ce scénario très pessimiste, l'arrivée d'eau sur le colis primaire conduirait à la dissolution du verre et au relâchement des radionucléides au sein des produits de corrosion et de l'argilite perturbée. Dans cette phase, on recherche à limiter la vitesse de dissolution du verre par un environnement favorable (pH entre 7 et 9). Le milieu géologique est quant à lui mobilisé pour ses propriétés favorables (*cf.* § I.1.c). Elles permettent de retarder et atténuer la migration des radionucléides relâchées par les déchets sur l'échelle du million d'années. La radioactivité contenue dans les substances susceptibles de rejoindre la biosphère devrait alors être très négligeable par rapport à la radioactivité naturelle [4].

I.1.e.ii. Corrosion par piqûres de l'acier non ou faiblement allié

Durant les trois phases du stockage, les éléments en acier non ou faiblement allié seront principalement soumis à la corrosion généralisée. Néanmoins, les conditions spécifiques du stockage (milieu réducteur) sont propices à la formation d'oxydes adhérents et protecteurs à la surface de ces aciers. La probabilité de rupture locale du film est accrue. L'Andra ne peut donc pas négliger le risque d'apparition de la corrosion par piqûres (ou par effet de crevasse), essentiellement dans la phase oxydante. Tout l'enjeu de la présente étude est d'évaluer la vitesse de corrosion localisée par rapport à la vitesse de corrosion généralisée sur le long terme. Les mécanismes physico-chimiques devront apporter une justification théorique aux modèles semi-empiriques (cf. § I.2.d) concluant que la corrosion généralisée est le processus dominant sur le long terme.

I.1.e.iii. Autres risques pour le surconteneur

En dehors de la corrosion généralisée et de la corrosion localisée de type piqûres, d'autres formes de corrosion dépendantes de facteurs externes ou induits pourraient contribuer à l'endommagement du matériau choisi comme enveloppe, en l'occurrence un acier carbone :

- la corrosion sous contrainte en milieux carbonates (et contenant des nitrates, des phosphates et dans les milieux caustiques) ;
- la fragilisation par l'hydrogène en milieu désaéré ;
- la corrosion bactérienne : effet des sulfures sur les produits de corrosion de l'acier en milieu anaérobie (en présence ou en absence de H_2) ;
- l'influence de la radiolyse de l'eau sur la corrosion.

I.2. La corrosion du fer en milieu aqueux

I.2.a. Mécanismes et cinétique

Ce travail portant sur la simulation de la vitesse de propagation de la corrosion localisée sur aciers, il apparaît opportun de faire une mise au point sur les lois cinétiques mises en jeu dans la corrosion du fer pur en milieu aqueux. Ce sont en effet ces lois qu'il faut par la suite considérer comme conditions aux limites à la surface du métal dans le cadre de la simulation de la corrosion localisée.

Concernant la réaction cathodique, la réaction partielle principale peut être envisagée en fonction du milieu considéré :

- milieu acide ($\text{pH} < 7$) et désaéré :



- milieu neutre et désaéré :



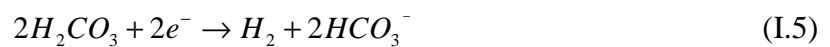
- milieu acide et aéré :



- milieu neutre ou basique, et aéré :



- milieu carbonaté :



Les lois de vitesse et les paramètres cinétiques associés à ces réactions sur fer ou acier sont assez bien documentées et, surtout, ne sont pas sujettes à controverses. Les mécanismes mis en jeu dans le processus d'oxydation du fer sont en revanche beaucoup plus complexes car dépendant fortement de l'environnement, plus particulièrement du pH et/ou de la présence de chlorure dans le milieu. Le Tableau I-2 rassemble les différents mécanismes de dissolution du fer proposés dans la littérature, ainsi que les lois de vitesse associées. Il apparaît que pour des conditions environnementales similaires (fer pur en milieu HCl ou NaCl par exemple [10, 11]), des lois de dissolution anodiques différentes sont proposées, considérant une dissolution soit uniquement contrôlée par le transfert de charge, soit sous un contrôle mixte « diffusion-transfert ».

Plusieurs formes de corrosion sont susceptibles d'affecter les aciers au carbone dans les conditions de stockage. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux processus de corrosion généralisée et localisée. La corrosion généralisée est en effet la forme la plus courante de corrosion des aciers au carbone. Cependant, les conditions chimiques en surface du métal (pH alcalin, présence d'un film d'oxyde) peuvent conduire à l'apparition de processus de corrosion localisée comme ceux rencontrés usuellement sur des métaux et alliages passifs.

Tableau I-2 : Loi de dissolution du fer en fonction du pH et de la concentration en chlorures.

Année	Métal	Milieu	pH	Ordre de Réaction n	Exemples de mécanismes et lois de dissolution	Réf.
1973	Fer pur Acier doux	NaCl / HCl		$n_{H^+} = 1$ $n_{Cl^-} = 0,5$	$(1) Fe + Cl^- \xrightleftharpoons{k_1} Fe(Cl)_{ads} + e^-$ $(2) Fe(Cl)_{ads} + H^+ \xrightleftharpoons{k_2} Fe(ClH^+)_{ads}$ $i(2) = F * K * \Theta * a_{H^+} * a_{Cl^-}^{0.5} * \exp\left(\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right)$	[10]
		HClO ₄ / NaClO ₄ / NaCl				
1987	Acier BS 4360 50D	2,5% NaCl			Dépendance en pH jusqu'à pH = 5	[12]
1996	Fe pur	H ₂ SO ₄ / NaCl	[Cl ⁻] < 0,1M : Inhibiteur anodique		(1) $FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$ (mécanisme de Bockris)	[13]
			[Cl ⁻] > 0,1M : accélération, mécanisme (2) et $n_{Cl^-} = 1$		(2) $(FeOHCl)_{ads} + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cl^- + H_2O$ $I_{diss} = i_0 [OH]^{-1} [Cl]^1 \exp\left(\frac{\alpha n FE}{RT}\right)$	
1993	Fe	ZnCl ₂ / FeCl ₂ / CaCl ₂				[14]
1996	Fe pur	H ₂ SO ₄ / Na ₂ SO ₄ / NaCl	1		$(5) Fe + Cl^- \xrightleftharpoons{K_5} FeCl_{ad} + e^-$ $(6) FeCl_{ads} \xrightarrow{K_6} FeCl_{sol}^+ + e^-$ $(FeCl_{sol}^+ \rightleftharpoons Fe_{sol}^{2+} + Cl^-)$	[15]
1996	Fe pur	Na ₂ SO ₄ / Cl ⁻			$(1) Fe + OH^- \xrightleftharpoons{K_1} FeOH_{ads} + e^-$ $(2) FeOH_{ads} \xrightarrow{K_2} FeOH_{sol}^+ + e^-$ $(FeOH_{sol}^+ \rightleftharpoons Fe_{sol}^{2+} + OH^-)$	[16]
1968	Fe pur	HCl / NaCl	0 à 3	$n_{H^+} = 0,5$ $n_{Cl^-} = 0,83 \text{ à } 1,32$	$Fe + OH^- \rightleftharpoons FeOH_{ads}^-$ $FeOH_{ads}^- \rightarrow FeOH^+ + 2e^-$	[11]

I.2.b. La corrosion généralisée

La corrosion généralisée est la forme de corrosion des aciers non ou faiblement alliés la plus répandue mais la moins insidieuse. Elle se caractérise par une progression de la corrosion sur *l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif* [17]. Elle est donc, a priori, facile à prévoir et à quantifier au stade de la conception des pièces métalliques.

Il est essentiel de préciser, qu'en réalité, cette forme de corrosion n'est jamais uniforme. En effet, il existe toujours une hétérogénéité de la surface métallique liée non seulement à la microstructure du métal (joints de grains, inclusions, orientation des grains) mais aussi à l'apparition de produits de corrosion solides. Dans le cas d'une surface métallique au contact d'un milieu poreux, comme envisagé dans le cas du stockage, un mouillage non uniforme, ainsi que la présence de phases solides primaires (inertes ou non) en surface du métal, sont aussi à l'origine d'une distribution des vitesses de corrosion. En effet, la présence de ces phases se traduit par une modification de la réactivité du métal et des processus de transport, affectant autant les réactions anodique que cathodique. Un processus de corrosion généralisée se traduit donc systématiquement par une différenciation de la surface en zones cathodique et anodique de dimensions variables. Il en résulte une vitesse de corrosion non uniforme et surtout variable au cours du temps.

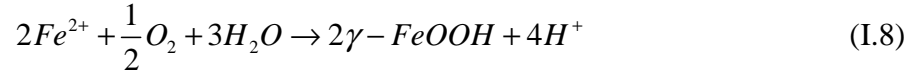
I.2.b.i. Corrosion atmosphérique

En situation de corrosion atmosphérique, la corrosion généralisée du fer en milieu neutre est représentée par la réaction globale (I.7) :



Le composé FeOOH désigne globalement la rouille. En réalité, la rouille est un mélange de différents d'oxydes et hydroxydes, les plus courantes étant la goethite (α -FeOOH), la lépidocrocite (γ -FeOOH) et la magnétite (Fe_3O_4). Les deux premiers sont un mélange complexe de deux phases du fer trivalent. Ils constituent principalement la partie externe de la rouille.

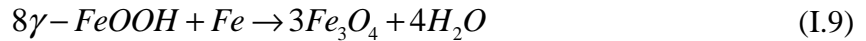
Les ions ferreux issus de l'oxydation d'une surface de fer humide réagissent avec l'oxygène dissous pour former la lépidocrocite γ -FeOOH selon la réaction (I.8) :



Cette dernière réaction se déroule en fait par étapes au cours desquelles certains produits de réactions intermédiaires se forment comme $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ et les rouilles vertes.

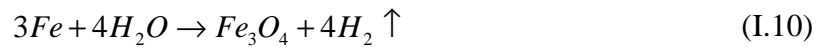
La goëthite α -FeOOH est plus stable mais se forme plus lentement.

La partie interne de la couche, en contact avec le métal, est plutôt dense. Elle se compose de magnétite Fe_3O_4 et de phases amorphes de FeOOH comme la ferrihydrite. La présence d'oxyhydroxydes limite l'accès à l'oxygène et donc réduit la vitesse de corrosion. A température ambiante, en phase humide aérée, la formation de magnétite résulte essentiellement de l'oxydation de $Fe(OH)_2$ par l'oxygène ou, lorsque l'apport d'oxygène est limité, de la réduction de la lépidocrocite [22, 23] selon la réaction globale (I.9) :



I.2.b.ii. Corrosion en milieu désaéré

En l'absence d'oxygène ou d'autres espèces oxydantes, la corrosion du fer au contact d'une phase humide conduit à la formation de la magnétite, selon la réaction globale (I.10) :

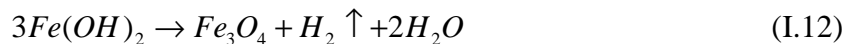


Cette réaction est considérée comme la somme de deux processus simultanés :

- l'oxydation du fer en $Fe(OH)_2$ avec dégagement de dihydrogène (équation (I.11)) :



- la formation de magnétite à partir de l'hydroxyde ferreux (réaction (I.12) de Schikorr) :



Les réactions énumérées dépendent bien entendu des facteurs environnementaux. La composition de la rouille à la surface du métal est influencée par la température, la teneur en oxygène de la solution, la composition de l'électrolyte, le pH et la présence d'espèces solubles dans l'électrolyte.

1.2.b.iii. Influence des carbonates

En présence de CO₂ dissous, dans des conditions anaérobies, si la quantité de Fe²⁺ est assez importante, le fer peut se recouvrir d'une couche plus ou moins protectrice de sidérite FeCO₃, selon l'équation (I.13) :



La magnétite est également susceptible de se former [18]. En fonction de la teneur en Ca²⁺, la calcite CaCO₃ ou un composé mixte de carbonates de fer et de calcium, appelé sidérite calciée Ca_{1-x}Fe_xCO₃, peuvent se former. En milieu aéré, les ions Fe²⁺ sont oxydés en Fe³⁺ avec formation d'oxy-hydroxydes de fer (III), que l'on retrouve habituellement dans la rouille [19, 20], d'hydroxyde de fer carbonaté dénommé chukanovite et récemment découverte [21], ou de rouille verte carbonatée [22, 23].

1.2.b.iv. Influence des chlorures

En présence de chlorure, et en milieu légèrement acide, l'espèce intermédiaire β-Fe₂(OH)₃Cl peut se former. A long terme, son oxydation aboutit à la formation d'un oxyhydroxyde de fer contenant du chlore, l'akaganéite β-FeOOH [24, 25].

1.2.b.v. Synthèse des principaux produits de corrosion

Les différentes réactions, faisant intervenir ces intermédiaires réactionnels et les produits formés au cours de la corrosion de l'acier non allié, peuvent être schématisées comme le montre la Figure I-2 (D'après King et Stroes-Gascoyne [26]).

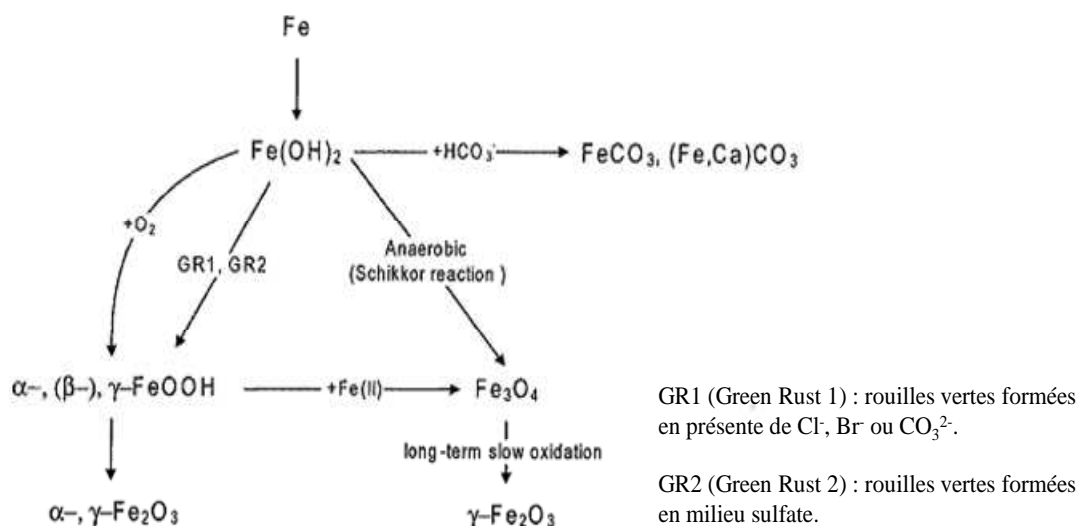


Figure I-2 : Schéma des principales réactions de formation et de transformations des produits de corrosion de l'acier non allié en milieu aéré, désaéré et carbonaté (d'après King et Stroes-Gascoyne [26]).

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ serait une phase transitoire de la transformation de la lépidocrocite ou de la goëthite en hématite et une phase métastable intermédiaire lors de l'oxydation de la magnétite en hématite [27].

I.2.c. La corrosion par piqûres

Le terme de corrosion localisée désigne une « corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [17]. Il existe plusieurs formes de corrosion localisée : corrosion par effet de crevasse, corrosion par piqûres, corrosion bimétallique, corrosion intergranulaire... Ces formes de corrosion affectent le plus souvent des métaux et alliages dans un état passif, c'est-à-dire pour lesquels les conditions environnementales permettent la stabilisation d'un film passif à la surface du métal. Ce film passif (constitué d'oxyhydroxydes métalliques), d'une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres, est le plus souvent amorphe pour certains auteurs, et possède des propriétés semi-conductrices [28]. Le film passif confère au métal une bonne résistance à la corrosion généralisée. Toutefois, toute perte d'intégrité locale du film passif (présence de certaines phases métallurgiques, adsorption de chlorures, apparition de zones occluses en surface...)

peut entraîner l'amorçage et la propagation d'une piqûre de corrosion, ou plus généralement d'un site de corrosion localisée. Un écart de potentiel important entre le site de corrosion et la surface passive environnante est à l'origine de ce processus.

I.2.c.i. Passivation des aciers non ou faiblement alliés

La passivation de l'acier non ou faiblement allié peut exister typiquement en milieu plutôt basique ($\text{pH} \approx 7-9$), contenant peu ou pas de chlorure. D'après le diagramme potentiel-pH du système Fe-H₂O à 25°C établi par Pourbaix, King rappelle que la couche passive stable est principalement de la magnétite en milieu basique et réducteur [29]. Cependant, cet état de surface pourrait être très différent de celui dans lequel est susceptible de se trouver un acier en milieu poreux après plusieurs années. En effet, dans un milieu argileux comme celui du stockage, la couche d'oxyde formée peut atteindre jusqu'à 10 μm d'épaisseur, constituant ainsi une couche barrière dont les propriétés sont très différentes de celles d'un film passif nanométrique.

I.2.c.ii. Piqûration sur acier non ou faiblement allié

L'amorçage de la corrosion par piqûres peut avoir plusieurs origines. Sur les aciers non ou faiblement alliés, elle résulte plutôt de la séparation des sites anodiques et cathodiques en cas d'un mouillage non uniforme ou de précipitation des produits de corrosion à la surface [29].

La corrosion localisée peut également être amorcée par des facteurs environnementaux. Sous l'action d'agents agressifs (gaz carbonique, chlorures), de l'eau ou de l'oxygène, le film passif est détruit. Dans le cas des armatures en acier utilisées dans les bétons, la dissolution du CO₂ entraîne une diminution du pH de 13 (due au béton) aux environs de 8-9. L'ajout de chlorure (NaCl 1 M), dans un milieu carbonate de ce type (avec ou sans CO₂, pH = 7-8) abaisse le potentiel de piqûre à des valeurs comprises entre - 0,5 V/ECS et - 0,2 V/ECS [30].

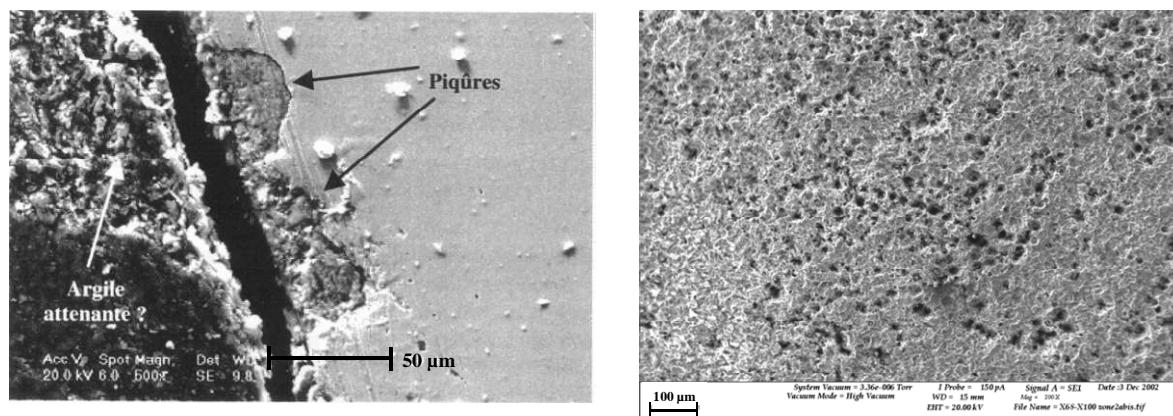
Les pipelines sont un des rares cas où l'on peut observer de la corrosion localisée en condition anaérobie. Ce phénomène a aussi été observé sur des analogues archéologiques issus du site de Glinet [31]. Trois types de corrosion localisée en milieu anoxique ont été mis en évidence :

- les pénétrations de produits de corrosion le long d'inclusions à l'interface métal / produits de corrosion ;
- de la corrosion intergranulaire, liée aux impuretés contenues dans les joints de grains. Elle peut conduire au déchaussement de grains entiers. Cependant, la pénétration de la corrosion intergranulaire n'excède jamais la moitié de l'épaisseur des couches de corrosion généralisée ;
- d'autres formes d'endommagement local dont les causes n'ont pas été identifiées.

Dans le cadre du stockage, des essais en laboratoire ont été réalisés spécifiquement en milieu anoxique. Une série d'expériences a mis en évidence la perte de stabilité du film passif et l'augmentation de la sensibilité à la piqûration avec l'augmentation de la concentration en chlorures [26]. D'autre part, des piqûres dont la profondeur atteint 50 μm ont également été observées sur des échantillons après huit mois à 80 °C au contact de l'argile compactée, saturée en eau carbonatée et chlorurée (Figure I-3 (a)) [32]. Une des hypothèses retenues pour la formation de ces piqûres est le relâchement d'espèces oxydantes Fe^{3+} par l'argile altérée. La polarisation galvanostatique du métal (charge totale après essai : $Q \sim 5000 \text{ C.cm}^{-2}$) dans une eau argileuse contenant des carbonates et des chlorures ($[\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) a également conduit à la piqûration de l'échantillon jusqu'à des profondeurs de 200 μm (Figure I-3 (b)) [33, 34]. La surface de l'échantillon était par ailleurs recouverte d'une couche de produits de corrosion contenant de la sidérite. Cependant, ce cas de piqûration en milieu anoxique résulte de conditions anodiques forcées (polarisation galvanostatique imposée), contrairement à la situation de corrosion libre dans laquelle évoluera l'acier non ou faiblement allié dans le stockage.

Les différents régimes de corrosion décrits précédemment (*cf.* § I.1.e.i. et § I.1.e.ii.) imposent de s'intéresser au cas de l'amorçage d'une corrosion localisée prenant naissance sur un défaut de la couche d'oxyde et dont on doit évaluer le risque de propagation. Or, cette phase, généralement bien décrite pour les alliages passivables (amorçage dû aux défauts microstructuraux du métal, à la perte d'intégrité du film passif...), est vraisemblablement très différente pour des aciers non alliés, connus surtout pour leur sensibilité à la corrosion généralisée. Cependant, les conditions d'amorçage d'une piqûre ne font pas l'objet de ce travail. En effet, nous plaçons le matériau dans une situation défavorable, c'est-à-dire qu'un défaut est déjà présent à la surface du métal. Dans la section suivante, nous nous intéresserons

donc plus particulièrement aux conditions de propagation d'un site de corrosion localisée, que nous appellerons par la suite « piqûre », dans les conditions environnementales qui pourraient correspondre à la phase aérée du stockage.



(a) Piqûres sur acier non allié exposé huit mois à 80°C dans de l'argile compactée et saturée (vue sur coupe) ([4] p.167, d'après Papillon et *al.* [32]).

(b) Piqûres sur acier non allié en présence d'argile MX80 et soumis à une polarisation galvanostatique, examen en surface après desquamation de la couche d'oxyde ([4] p.168, d'après Musy et *al.* [33, 34]).

Figure I-3 : Piqûres sur aciers non alliés.

I.2.c.iii. Mécanisme de propagation d'un site de corrosion localisée

L'amorçage d'un phénomène de corrosion localisée sur un acier non allié peut résulter non seulement des conditions énoncées plus haut (pH basique et présence de chlorures), mais aussi d'autres facteurs environnementaux (*cf.* § I.2.b.) conduisant à une localisation plus ou moins prononcée des processus de corrosion. Par rapport à un phénomène de corrosion généralisée, ce régime de propagation se caractérise par l'établissement d'un couplage galvanique entre une piqûre, siège de la réaction anodique, et la surface externe constituée d'un oxyde, siège de la réaction cathodique.

La géométrie du site de corrosion localisée a une importance déterminante car elle peut conditionner la vitesse d'accès des espèces oxydantes (comme l'oxygène) à ce défaut.

Elle contrôle aussi la vitesse de départ des produits de corrosion. Dans la phase de propagation d'un site de corrosion localisée durant la période aérée, la surface extérieure (supposée oxydée) constitue la zone cathodique de réduction de l'oxygène. Les concentrations élevées en cations métalliques (Fe^{2+}) atteintes localement entraînent leur précipitation, augmentant ainsi le caractère occlus du site de corrosion localisée. Parallèlement les réactions d'hydrolyse de ces cations se traduisent par une acidification locale susceptible d'alimenter une réaction cathodique (réduction du proton H^+ en H_2) à l'intérieur du défaut. Enfin, le maintien de l'électroneutralité est assuré par la migration vers l'intérieur de la piqure des anions présents dans le milieu extérieur (chlorures par exemple). La description de ces processus est illustrée sur la Figure I-4.

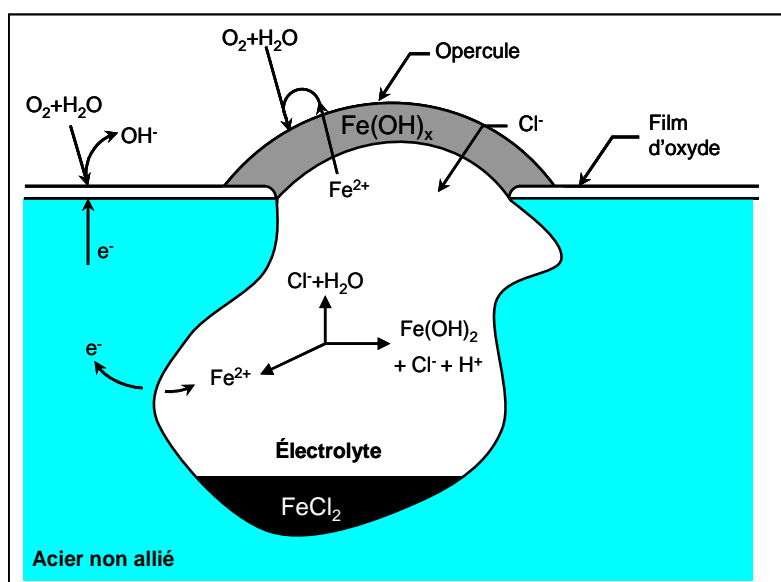


Figure I-4 : Représentation schématique d'une piqure sur du fer.

La propagation du défaut peut être limitée par plusieurs processus. Les produits de corrosion peuvent occulter la surface active du métal exposée au milieu corrosif. En fonction des conditions environnementales, ces produits de corrosion peuvent être de natures très diverses (FeOOH en milieu oxydant, FeCO_3 et rouilles vertes en milieu réducteur...). La précipitation de produits de corrosion peut être favorisée par la faible porosité (de l'ordre de 0,1) et le faible degré de saturation en eau des roches argileuses. Les flux d'espèces entre le site de corrosion et le milieu extérieur s'en trouvent diminués, limitant ainsi la vitesse de corrosion.

localisée. En fond de piqûre, lorsque le milieu est sursaturé en espèces ioniques Fe^{2+} et Cl^- , un film salin de chlorures de fer $\text{FeCl}_{2(s)}$ précipite. La croissance de la piqûre est alors limitée par le transport par diffusion au travers du film salin [35].

Néanmoins, certaines propriétés des films d'oxyde à la surface du métal créent des conditions favorables à la corrosion. La porosité des couches de produits de corrosion, augmente la surface exposée à l'atmosphère par rapport à une couche compacte. La réduction de l'oxygène s'effectue préférentiellement sur les parois des pores. Il s'établit un couplage entre l'oxyde (cathode) et le fond du pore (anode). La réaction cathodique est d'autant plus importante que la porosité et la quantité d'oxyde augmente. La dissolution du fer est alors accélérée. Par ailleurs, si la couche d'oxyde forme un opercule poreux, le transport de l'oxygène en tant qu'oxydant est alors possible vers l'intérieur de la piqûre. La chute ohmique n'est plus limitée par le confinement dans la piqûre. Enfin, si l'oxyde est présent dans la piqûre, le courant anodique n'est plus limité par la réaction cathodique extérieure. La loi anodique, si elle est fonction de la chimie du milieu (cations métalliques, anions agressifs ou proton H^+), peut aggraver le processus de corrosion localisée.

1.2.c.iv. Evaluation des paramètres critiques de piqûration

La sensibilité de métaux passifs à la corrosion par piqûres est souvent évaluée par un « potentiel critique de piqûration » par différentes méthodes électrochimiques (potentiodynamique ou potentiostatique). Ce potentiel, caractéristique de la phase d'amorçage d'une piqûre, est essentiellement fonction de critères métallurgiques (présence d'inclusions, défauts...) et environnementaux (présence de chlorures, milieu acide...). Par une approche similaire, il est aussi possible de définir un potentiel dit de « repassivation », en-dessous duquel un processus de corrosion localisé est susceptible de s'arrêter. Ce potentiel dépend essentiellement de critères géométriques liés au défaut, mais aussi de critères environnementaux liés cette fois à la composition chimique du site de corrosion localisée. Il faut cependant bien préciser que cette approche ne peut être utilisée que dans le cas de métaux passifs (aciers inoxydables par exemple), et non dans la situation d'aciers non alliés recouverts de couches de produits de corrosion de plusieurs microns d'épaisseur.

I.2.d. Approche semi-empirique des vitesses de propagation de la corrosion

I.2.d.i. Détermination des lois de propagation

Les différents processus intervenant dans la phase de propagation d'une piqure (cf. § I.2.c.iii.) sont très complexes. De plus, les milieux d'études sont non convectifs, avec une porosité et un indice de saturation susceptibles d'évoluer au cours du temps. Certaines approches semi-empiriques ont donc été proposées. Elles s'appuient sur des retours d'expériences de quelques dizaines d'années et permettent de prévoir à long terme (centaines ou milliers d'années) des pertes d'épaisseur maximales par corrosion, en fonction de paramètres tels que la nature du matériau, son état mécanique (contraintes...) ou les conditions environnementales. Ces études ont abouti à la détermination de lois semi-empiriques de comportement du métal vis-à-vis de la corrosion. Ces lois permettent de prévoir l'évolution de la corrosion généralisée ou localisée des aciers non ou faiblement alliés. Elles s'écrivent généralement de la forme :

$$m = kt^n \quad (\text{I.14})$$

où m traduit l'épaisseur corrodée (corrosion généralisée) ou la profondeur de la piqure en μm après un temps t exprimé en année et k est une constante caractéristique du milieu. Le coefficient exponentiel n traduit l'effet de ralentissement de la corrosion lié vraisemblablement au rôle protecteur de la couche de produits de corrosion formés [36] ($0 < n \leq 1$).

La détermination de la vitesse de propagation de la corrosion des aciers non ou faiblement alliés en milieu argileux a fait l'objet d'une vaste campagne menée par UKAEA (Royaume-Uni), NAGRA (Suisse), SCK-CEN (Belgique), JNC (Japon), et le CEA, EDF et l'Andra en France.

Les études de cas de **corrosion généralisée** ont conduit aux conclusions générales suivantes :

- en présence d'oxygène, les vitesses moyennes d'oxydation (pour des températures voisines de celles atteintes dans la première étape du stockage, soit 90 °C) sont de quelques dizaines de micromètres par an. Elles suivent une loi linéaire ($n = 1$). La couche de produits de corrosion n'est pas suffisamment adhérente pour diminuer significativement les vitesses de corrosion [37] ;
- en milieu anoxique, la formation de couches d'oxydes et/ou de carbonate réduit fortement les vitesses de corrosion à quelques microns voir dixième de microns par an, suivant le milieu, après plusieurs mois (ou années) de corrosion. Les vitesses d'oxydation s'expriment sous la forme d'une loi puissance ($0 < n < 1$) [38, 39].

Les essais menés sur des cas de **corrosion localisée** ont conduit aux résultats suivants :

- la propagation des piqûres est plus rapide en conditions oxydantes qu'en conditions réductrices [40] ;
- les vitesses de corrosion suivent une cinétique de type parabolique (généralement $n < 0,5$) [41]. Au bout d'une dizaine d'années, les vitesses de corrosion moyennes atteignent la centaine de microns par an.

1.2.d.ii. Le facteur de piqûration

Les lois semi-empiriques déterminées précédemment se basent essentiellement sur des vitesses moyennes de corrosion. Elles ne permettent pas d'évaluer l'importance relative de la corrosion localisée. On peut dans ce cas faire appel à une approche plus pertinente, qui permet de prendre en considération l'endommagement total du matériau, en évaluant celui causé par la corrosion généralisée par rapport à celui causé par la corrosion localisée. On caractérise alors un degré d'attaque par le coefficient de piqûration ou « Pitting Factor » (F_p) défini par :

$$F_p = \frac{P}{X} \quad (\text{I.15})$$

où P désigne la profondeur maximale de la corrosion localisée au temps t , et X la perte moyenne d'épaisseur de métal due à la corrosion généralisée au temps t .

Gras [42, 43] et Foct [44] se sont appuyés sur cette approche pour exploiter les travaux du JNC [38, 45], auxquels ils ont ajoutés leurs propres résultats. Les compilations réalisées regroupent des conditions expérimentales multiples et variées :

- matériaux : aciers non ou faiblement alliés, aciers au carbone et fontes ;
- température : entre l'ambiante et 90 °C ;
- eaux proches de la neutralité, faiblement alcalines ou eaux cimentaires (pH 12) ; argiles ou sols faiblement, moyennement ou fortement aérés ;
- milieu maintenu aéré ou non ;
- endommagement dû à une corrosion par piqûres ou provoqué par un effet de crevasse.
- environnement : argile ou béton, eau (argileuse, granitique ou de mer), expositions atmosphériques, analogues archéologiques... ;
- potentiel ou courant, libre ou imposé.

De l'ensemble de ces compilations, deux résultats majeurs se sont dégagés :

- il existe une loi de puissance $F(X)$ déduite des travaux du JNC, majorante pour tous les autres résultats expérimentaux. Elle a pour expression :

$$F = 4,64X^{-0,67}, \text{ d'où } P = 4,64X^{0,33}, \text{ avec } P \text{ et } X \text{ exprimés en mm.}$$

Cette loi traduit une **diminution du facteur de piqûration** avec l'épaisseur de matière consommée par corrosion généralisée ;

- même si la corrosion localisée continue à se propager comme le prévoit la loi de puissance, **la vitesse de corrosion localisée décroît plus rapidement que la vitesse de corrosion généralisée**. La Figure I-5 montre ainsi que pour une vitesse de corrosion généralisée constante et égale à $10 \mu\text{m.an}^{-1}$, la corrosion localisée peut complètement « s'effacer » au bout de 1 000 ans. L'endommagement par corrosion généralisée sera alors de 10 mm de profondeur. En d'autres termes, c'est la corrosion généralisée qui contrôlera sur le très long terme la vitesse de corrosion de l'acier.

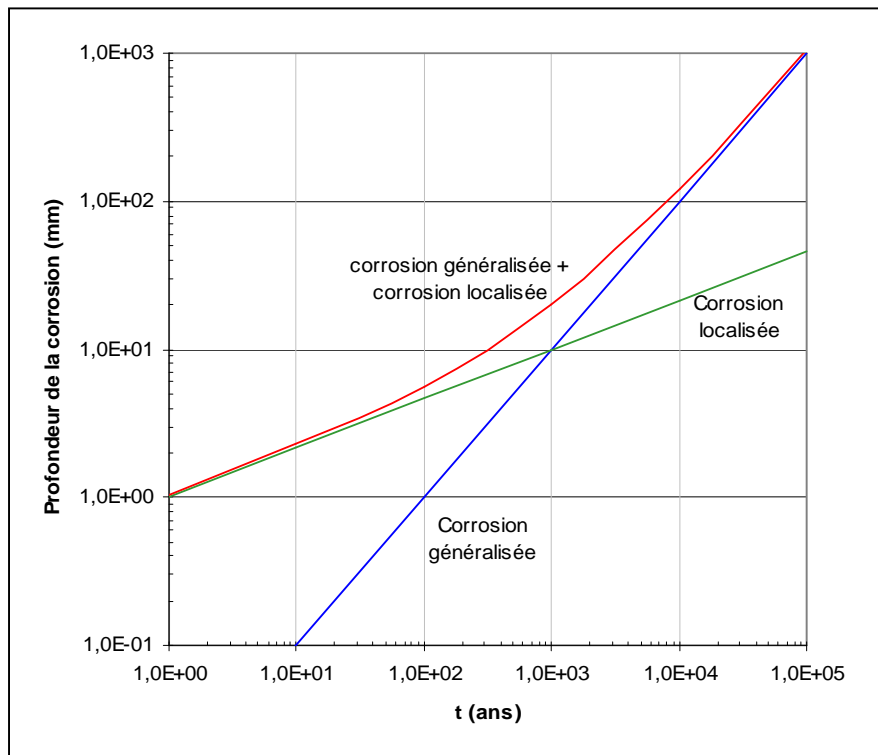


Figure I-5 : Evolution de la profondeur de corrosion généralisée et localisée [42, 44].

Les essais de corrosion en laboratoire (de surface ou souterrain) permettent d'acquérir une bonne connaissance sur les formes et vitesses de corrosion attendues dans un stockage. Néanmoins, les durées trop courtes d'essais (vingt ans au plus) sur l'échelle des temps d'un stockage, ainsi que la simplicité des expressions de lois de propagation proposées pour décrire deux formes de corrosion évoluant dans des électrolytes très différents, montrent les limites de cette approche.

I.3. Etudes sur analogues archéologiques ferreux

Les analogues archéologiques présentent l'intérêt d'avoir été soumis à la corrosion sur de très longues périodes. Même si leur comportement et leurs propriétés métallurgiques diffèrent de ceux des matériaux modernes, et s'ils ont séjourné dans des sols dont la chimie a pu être variable, la compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'origine de leur dégradation constitue une base solide de données pour alimenter les modèles de prévision de la durabilité d'un conteneur en acier servant au stockage.

I.3.a. Produits de corrosion formés en milieu oxydant

De nombreuses expertises ont été réalisées sur des objets métalliques issus de fouilles archéologiques pour déterminer précisément les faciès de corrosion et comprendre les mécanismes de corrosion à long terme du fer dans les sols. Les objets étudiés datent de différentes époques, situées entre le II^e et le XX^e siècle. La matrice métallique de ces objets correspond à du fer ou à des aciers non ou faiblement alliés, corrodés en milieu argileux de pH compris entre 6 et 8. Les techniques d'analyse employées (spectroscopie Raman, Diffraction des RX sous rayonnement synchrotron et par microspectroscopie, Analyse Dispersive de RX en Energie...) ont permis d'identifier différentes phases du système fer-eau : des oxydes, des oxyhydroxydes et parfois des carbonates.

Quelle que soit la méthode d'analyse mise en œuvre, la couche de produits de corrosion se compose généralement de goëthite (α -FeOOH) [28, 44, 45]. Elle est en contact direct avec le métal, sur des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Cette couche interne présente des marbrures de magnétite et/ou de maghémite. Sur les objets de Monnier [46], la goëthite peut contenir de la lépidocrocite, et parfois de la maghémite et de la ferrihydrite/feroxyhite, avec quelques variantes morphologiques selon l'environnement considéré. La couche externe des produits de corrosion est composée de cristaux de quartz provenant du sol. Sur certains objets, de la sidérite proche ou en contact du métal, ainsi que de la calcite ont été mis en évidence par Neff [31].

La présence de chlorures à l'interface métal/produits de corrosion a également été détectée [46, 47]. Elle pourrait être à l'origine de la précipitation de la phase β -Fe₂(OH)₃Cl (hydroxychlorure de fer) observée, en accord avec les expériences réalisées en milieu chlorures, mentionnés au § I.2.b.iv [48]. Reguer [47] fait l'hypothèse d'un apport d'oxygène, à l'origine de l'oxydation de la phase β -Fe₂(OH)₃Cl en akaganéite (β -FeOOH) pour expliquer la présence de cette dernière.

I.3.b. Produits de corrosion formés en milieu anoxique

Les objets archéologiques découverts sur les sites de Glinet [31] (France), Nydam [49] (Danemark) et Fiskerton [50] (Royaume-Uni) ont la particularité d'avoir été conservés en permanence dans des conditions anoxiques. Le sol au contact de ces objets est resté saturé en eau, ne laissant qu'un accès restreint de l'oxygène. L'eau porale de chaque site est riche en carbonate avec un pH compris entre 6 et 7. Pour l'ensemble des analogues ferreux analysés, les auteurs ont identifié la sidérite, FeCO_3 , comme étant la phase stable principalement formée au cours de processus de corrosion à très long terme (II^e siècle av. J.-C. au XVI^e siècle) en milieu anoxique. Les couches formées varient de plusieurs dizaines de μm à plusieurs centaines de μm . La présence de liserés de chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, dans la couche de sidérite du site de Glinet, et de magnétite en zone externe de la couche, semble être due à une évolution des conditions d'enfouissement propre au site [31, 51].

Par ailleurs, des objets ferreux modernes ont été enfouis dans ces sols. Après deux ans (site de Nydam) et 30 mois (site de Fiskerton) de remise en corrosion, la couche de produits de corrosion formée à la surface des coupons est également constituée de sidérite.

I.3.c. Vitesses moyennes de corrosion des objets dans les sols

L'étude des analogues archéologiques permet d'estimer des vitesses de corrosion moyennes sur des périodes très longues (de l'ordre du millénaire). Cependant, il faut rester prudent dans l'exploitation des résultats obtenus, comme le montre l'analyse par Johnson et Francis [52]. L'analyse de 44 objets archéologiques à base de fer a conduit les auteurs à une estimation de la vitesse de corrosion. En raison de la diversité de l'origine des objets et des conditions d'environnement souvent mal connues, les valeurs étaient très dispersées : 0,1 et 10 mm par millénaire ($0,1 \text{ à } 10 \mu\text{m}.\text{an}^{-1}$).

Des travaux plus récents ont porté sur l'analyse de l'épaisseur de la Couche de Produits Dense (CPD) et du Milieu Transformé (MT), deux zones caractéristiques que l'on observe sur les objets archéologiques (Figure I-6) [28, 51, 52]. Une plage plus restreinte des vitesses de

corrosion a été déterminée : de 0,3 à 3,5 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour des objets ferreux d'âges compris entre 400 et 1 800 ans (milieu oxydant ou anoxique). Cependant, cette approche ne renseigne pas sur les vitesses maximales de corrosion, dans la mesure où elle ne tient pas compte de la quantité de fer dissous dans l'eau, issue des produits de corrosion comme la sidérite, et susceptible d'avoir été entraînée loin de l'objet.

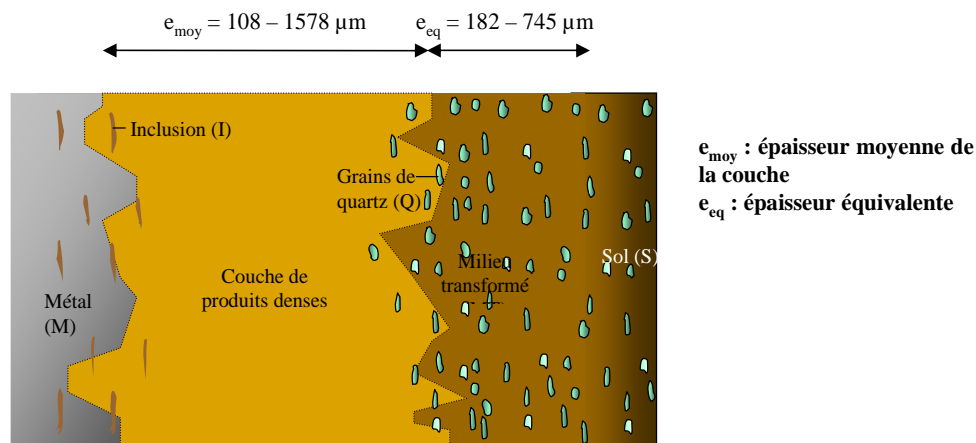


Figure I-6 : Schéma d'une coupe transversale d'un objet archéologique ferreux (D'après Neff [31]).

Les vitesses de corrosion les plus élevées correspondent à des environnements oxydants, dont l'agressivité a parfois été accrue par la présence de chlorures [53]. Le passage de conditions oxydantes vers des conditions anoxiques s'explique par la formation de couches de produits de corrosion formées à la surface des objets. Ces couches limitent l'accessibilité de l'oxygène, conduisant à un ralentissement de la vitesse de corrosion aux temps longs.

Les travaux réalisés sur les analogues archéologiques, montrent que les profils d'attaque sont relativement uniformes, particulièrement en milieu anoxique [44, 45, 52-54].

I.4. Simulation des processus de corrosion humide

Les modèles empiriques et semi-empiriques nécessitent l'étude systématique d'un grand nombre de données indépendantes pour des systèmes ayant subi des conditions opératoires uniques. A l'inverse, des modèles mécanistes couplés le plus souvent à de la simulation numérique sont un moyen de tester de multiples paramètres. Ces modèles s'appuient sur les lois physiques et chimiques pour établir des comportements sur de très longues durées (plusieurs milliers d'années). Cependant, la complexité des processus physico-chimiques mis en jeu, ainsi que les incertitudes pesant tant sur leur mécanisme que sur leur cinétique, nécessitent d'avoir recours à des hypothèses simplificatrices.

Dans l'étape de propagation d'un défaut, comme celui illustré par la Figure I-4, certains facteurs importants doivent être pris en compte. Ils définissent typiquement les conditions initiales et les conditions aux limites utilisées ainsi que les réactions mises en jeu. Les différents modèles, ainsi que les simulations associées, donnés dans la littérature, sont décrits dans cette dernière partie. Ils concernent les deux types de corrosion que nous étudions : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. Paradoxalement, ces études en simulation portent principalement sur la corrosion localisée, a priori plus complexe, sans doute en raison des risques plus importants qu'elle est susceptible d'induire en termes de perte de confinement du combustible utilisé (ces études ayant quasiment toutes été menées dans le cadre du stockage des déchets nucléaires).

I.4.a. Modèles de corrosion généralisée

Les modèles de corrosion généralisée du fer reposent sur la considération basique mais fondamentale de l'égalité des courants anodique et cathodique lorsque le métal est à son potentiel (mixte) de corrosion :

$$\Sigma i_a = \Sigma i_c \quad (I.16)$$

Les premiers travaux portant sur la simulation de la corrosion généralisée des aciers en milieu poreux ont été réalisés par March et Taylor [41, 54] dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. L'approche utilisée, basée sur la résolution des équations de transport-réaction en

une dimension, a été reprise quelques années plus tard dans le même contexte par King dans une série de travaux portant sur la simulation de la vitesse de corrosion du cuivre [55-57] et de l'acier [58] dans différents milieux poreux. Il faut cependant noter que dans ce dernier cas, à notre connaissance, seul l'établissement des conditions de simulation a été rapporté.

Ces modèles de potentiel mixte (Mixed Potential Model) développés par King visent à simuler l'évolution du potentiel et de la vitesse de corrosion d'un métal en contact d'une ou plusieurs barrières poreuses constituées de produits de corrosion, bentonite, argiles... Le transport des différentes espèces au travers des pores étant supposé s'effectuer seulement par diffusion, le coefficient de diffusion de chaque espèce est multiplié par un coefficient de porosité constant, ou fonction du degré de précipitation de certaines phases. En effet, ces modèles intègrent la précipitation de couches d'oxyde (Figure I-7) et leur redissolution. Elles ont un pouvoir bloquant, autant pour les réactions électrochimiques de surface que pour le transport des espèces au travers des porosités (pour lesquelles une valeur minimum a été fixée pour ne pas obtenir une vitesse de corrosion nulle à long terme).

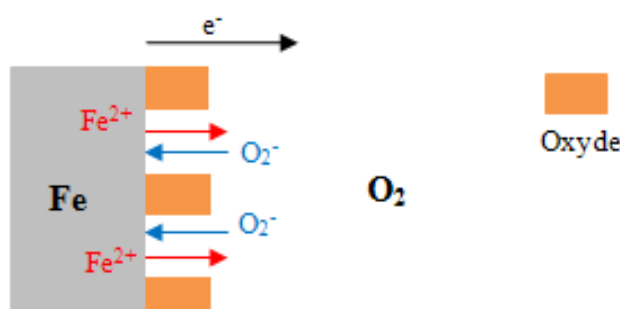
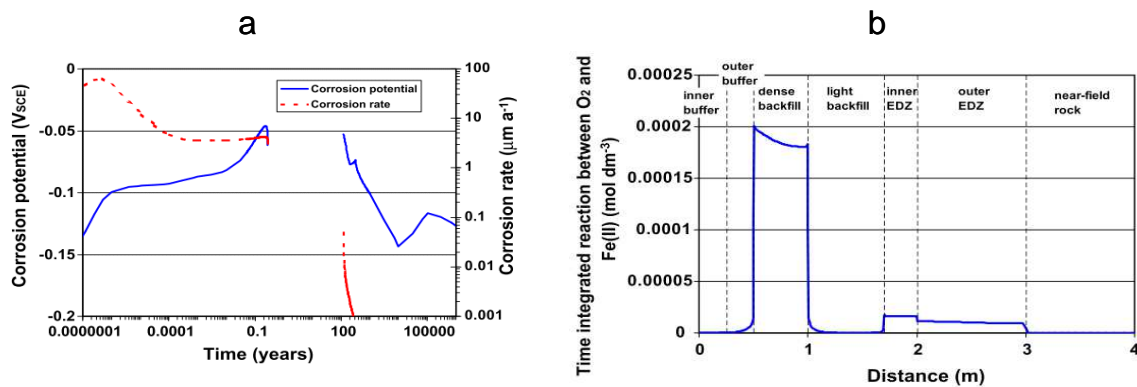


Figure I-7 : Schématisation du transport des espèces au travers des porosités d'une couche d'oxyde en milieu aéré.

Les réactions chimiques homogènes au sein des pores n'ont pas été systématiquement considérées à l'équilibre, comme dans le cas du cuivre où un certain nombre de données sur la cinétique des réactions chimiques susceptibles de se produire est disponible [57].

Outre ces réactions chimiques et le transport, un certain nombre de processus physico-chimiques est parfois considéré dans le bilan de certaines espèces, tels que des processus d'adsorption [55, 56, 58] ou de consommation par des micro-organismes [55].

La Figure I-8 représente les données de sortie typiques obtenues par ces modèles en termes d'évolution de la vitesse de corrosion mais aussi de profils de concentration au sein des différentes barrières recouvrant le conteneur.



(a) Evolution temporelle du potentiel et du courant de corrosion

(b) Evolution de la quantité d'oxygène réduit par le Fe(II) en solution au sein des différentes barrières du stockage.

Figure I-8 : Données de sortie issues du MPM réalisé sur la corrosion uniforme du cuivre en conditions d'enfouissement [56].

D'autres modèles de corrosion uniforme des aciers doux ont été développés par Nesic et *al.* [59, 60] dans le domaine pétrolier afin d'estimer la vitesse de corrosion en présence de dioxyde de carbone ($3 < \text{pH} < 6$). A la différence des modèles présentés précédemment, la porosité ne résulte que de la formation d'une couche de sidérite (protectrice) à la surface de l'acier, le milieu extérieur étant suffisamment convectif pour qu'il s'établisse une couche de diffusion d'épaisseur constante.

I.4.b. Modèles de corrosion localisée

Les modèles de corrosion localisée décrits dans ce chapitre portent exclusivement sur des approches mécanistes de la phase de propagation. Ce choix, fait généralement dans le contexte du stockage des déchets nucléaires à vie longue, est motivé par l'hypothèse qu'une corrosion localisée (piqûre ou crevasse) a toutes les chances de s'amorcer dans les conditions de stockage. La question est alors de savoir quelle sera sa vitesse de propagation dans des conditions (géométrique, chimique...) données. En fonction de la géométrie du site de corrosion localisé (piqûre ou crevasse), mais aussi de la complexité des modèles (mise en équations, chimie du milieu...), différentes approches ont été proposées considérant un transport uni-, bi- voire tri-directionnel. Le plus souvent le site de corrosion localisée est sous contrôle potentiostatique, signifiant que la réaction cathodique externe n'est jamais limitante. Cette situation de corrosion ne correspond pas à la réalité mais elle permet néanmoins d'envisager le cas le plus défavorable pour le matériau. Quelques approches moins conservatives ont ainsi été développées en se basant sur une limite du courant cathodique externe disponible.

I.4.b.i. Modèle potentiostatique avec transport unidirectionnel

La corrosion en milieu confiné peut être décrite par un modèle (1D ou 2D) supposant un transport d'espèces et une chute de potentiel unidirectionnels, le long d'une cavité de longueur L (Figure I-9). La chute de potentiel en dehors de la cavité est alors négligée. Dans le cas d'une crevasse, la longueur de la cavité est souvent supposée très grande par rapport à son ouverture w . Dans les modèles unidimensionnels, w est négligée. L'effet de confinement est obtenu en moyennant les flux d'espèces aux interfaces selon w . Ce type d'approche est largement utilisé pour simuler la corrosion par effet de crevasse, caractérisée par des parois actives [61-64]. D'après Turnbull [63], c'est le rapport L^2/w qui contrôle le régime de corrosion. La prise en compte d'un transport unidirectionnel a aussi été considérée dans le cas d'une piquûre, assimilée à une cavité de longueur L et de rayon r et pour laquelle seul le fond est actif [65].

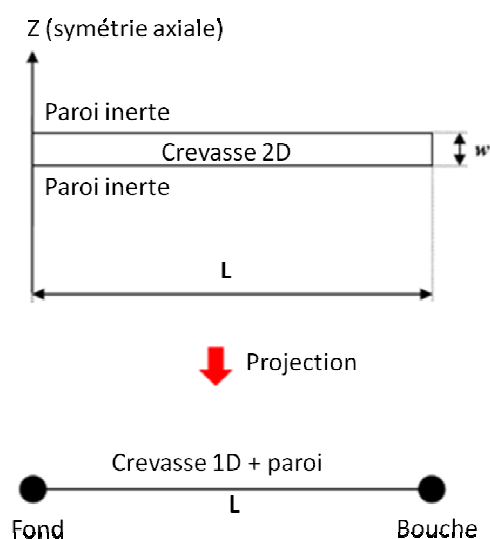


Figure I-9 : Modèles 1D et 2D d'une électrode occluse.

Galvele a montré que le produit $L.i$ (avec i le courant imposé en fond de piqûre) pouvait rendre compte de la stabilité de la piqûre [62]. Tous ces modèles ont été développés en introduisant les équations de transport par diffusion et migration dans des milieux chlorurés, sulfates ou acétates. Les modèles de Turnbull tiennent compte des cinétiques électrochimiques aux interfaces à l'intérieur de la cavité.

Ces modèles de corrosion caverneuse et par piqûres ont été comparés aux expériences sur crevasses et sur piqûres artificielles par Sharland [65-67]. Les modèles de Sharland permettent de prédire les profils de concentration des différentes espèces dans les cavités, ainsi que la valeur de la chute ohmique. D'un point de vue qualitatif, les courants mesurés et simulés suivent les mêmes tendances.

Les expériences simulant des piqûres artificielles constituent un des points d'intérêt de notre étude. On les appelle « lead-in-pencil » en raison de leur conception : il s'agit d'un fil métallique enrobé dans une résine (Figure I-10).

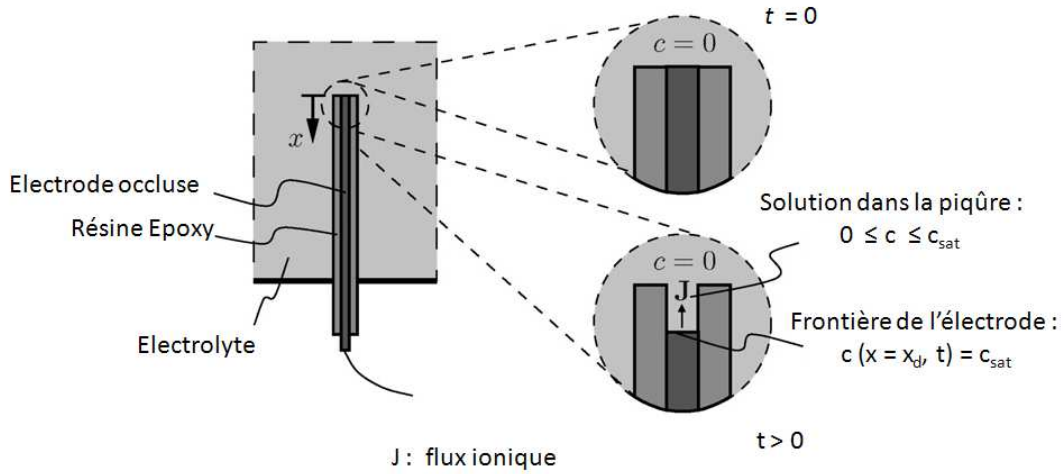


Figure I-10 : Cellule expérimentale pour les mesures de densités de courant sur piqûre artificielle (d'après [68]).

La dissolution anodique d'une telle électrode conduit à la formation d'une cellule de corrosion occluse au sein de laquelle le transport des différentes espèces se fait essentiellement par diffusion et migration. Tester et Isaacs [35] ont été les précurseurs de ces expériences. Par des modèles 1D, il a été mis en évidence deux régimes de croissance [35, 68] :

- une croissance sous contrôle ohmique. La densité de courant de dissolution est contrôlée par le potentiel et évolue linéairement avec le potentiel. C'est la phase d'activation ;
- une croissance sous contrôle du transport de masse pour laquelle la densité de courant i_{a_2} s'exprime par :

$$i_{a_2} = nFD_{eff} \frac{c_{sat}}{d} \quad (I.17)$$

où D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif des cations, d est la longueur de la cavité et c_{sat} est la concentration de saturation du cation.

C'est en général le deuxième type de régime qui a été montré dans les expériences lead-in-pencil [35, 68-70]. Les cations métalliques produits par dissolution anodique (loi d'activation de Tafel) sont transportés vers le milieu extérieur. Il s'établit un gradient de concentration le

long de la cavité. La concentration en cations métalliques augmente jusqu'à un niveau de saturation c_{sat} voire de sursaturation. En milieu chloruré, un film salin précipite à la surface du métal. L'épaisseur du film contribue en majorité à la chute ohmique et sa résistivité varie en fonction du potentiel. Le courant i_{o_2} devient indépendant du potentiel et est contrôlé par la diffusion des ions métalliques dans la cavité. La profondeur de la cavité augmente alors selon la racine carrée du temps t [71].

Partant de ces hypothèses, Scheiner et Heimlich [68] ont résolu analytiquement le système pour prédire la profondeur de piquûre et la densité de courant en fonction du temps. Ils obtiennent une bonne concordance des tendances avec les évolutions expérimentales.

Des approches expérimentales similaires couplées à de la simulation numérique ont été développées dans le contexte de la corrosion localisée des aciers en milieu CO_2 :

- à partir de surfaces d'acier sur lesquelles sont réalisés des trous de dimensions millimétriques et immergées plusieurs mois dans des environnements corrosifs [72] ;
- en mesurant le courant de couplage entre une électrode de type « lead-in-pencil » et une cathode extérieure de grande surface [73].

1.4.b.ii. Modèles potentiostatiques avec un transport 2D ou 3D

Un traitement unidirectionnel du transport est une approche simplifiée permettant de simuler la vitesse de dissolution en fond de piquûre. Pour prédire l'évolution de la piquûre (géométrie, distribution de potentiel, concentration...), il est nécessaire de tenir compte de la géométrie initiale du défaut à la surface du métal.

Scheiner et Heimlich [68], sur les mêmes hypothèses que pour l'électrode lead-in-pencil (dissolution contrôlée par la diffusion, loi de Fick) ont également conçu un modèle de piquûre 2D. Le modèle reproduit la croissance d'une piquûre à la surface d'une feuille et se propageant sur sa tranche de façon hémisphérique. Les auteurs obtiennent de bonnes corrélations entre une piquûre formée expérimentalement et la simulation, en ce qui concerne la profondeur de piquûre créée en fonction du temps et l'évolution morphologique 2D de la piquûre.

Zhu et *al.* [74] ont élaboré un modèle de croissance de piquûre sous dépôt en milieu stagnant de H_2S et sous pressions de dioxyde de carbone. Le modèle repose toujours sur la résolution des équations de transport. La forme hémisphérique axisymétrique (pseudo 3D) a été prise pour l'étude de la propagation d'une piquûre unique. Les cinétiques de réduction du proton H^+ et de l'ion carbonate ont été considérées. Le courant de dissolution est fonction de la concentration en proton et en CO_2 . La vitesse de corrosion augmente donc logiquement avec la teneur en CO_2 et H_2S .

Les travaux de Laycock [75] traitent de la croissance d'une piquûre sur un acier inoxydable. Les modèles 2D développés permettent, en accord avec l'expérience, de simuler l'évolution morphologique d'une piquûre occluse (lacy-like pitting). Bien que certains aspects de cette modélisation puissent être appliqués au cas des aciers doux (influence de la géométrie initiale et du film salin sur l'évolution morphologique du défaut), il faut bien garder à l'esprit que les processus physico-chimiques mis en jeu dans le régime de propagation d'une piquûre ne sont pas les mêmes pour des aciers alliés (passifs) et non alliés (actifs). Plus particulièrement, les modèles développés par Laycock reposent sur l'existence d'une transition active passive, fonction essentiellement du pH, à l'intérieur de la piquûre.

1.4.b.iii. Modèles conçus sur une limitation cathodique

Les simulations réalisées à partir des modèles présentés précédemment ont quasiment toutes été réalisées en mode potentiostatique. Cette situation est plutôt conservative car elle correspond à un site de corrosion localisée, polarisé par une très grande surface cathodique dans un milieu très conducteur. Le courant cathodique disponible est donc, en théorie, infini. Cette situation n'est bien évidemment pas réaliste. En effet, la distance de couplage entre une piquûre et la surface cathodique environnante est fonction, non seulement de la conductivité du milieu, mais aussi de l'épaisseur de l'électrolyte. Ces deux paramètres contrôlent la chute ohmique à l'extérieur du site de corrosion localisée [76]. Ils sont déterminants pour la distribution du courant à la surface [77-79].

En s'appuyant sur la théorie de Galvele, Chen et Kelly [80] ont ainsi calculé analytiquement le courant cathodique limite pour lequel la piqure atteindra un rayon maximum en situation de corrosion atmosphérique, en fonction de conditions environnementales particulières (Humidité Relative, densité de dépôt de sels à la cathode).

I.4.c. Prise en compte des phases solides

Contrairement aux réactions homogènes, la prise en compte de réactions de précipitation dans les modèles de propagation de la corrosion localisée est toujours délicate, dans la mesure où ces réactions induisent une modification géométrique du système considéré. De plus, il s'agit de processus hors équilibre sur lesquels pèsent de grandes incertitudes tant sur les mécanismes que sur les cinétiques. Quelques exemples de traitement numérique des réactions de précipitation ont été résumés ici.

I.4.c.i. Prise en compte des réactions de précipitation

L'expression la plus simple d'une vitesse de précipitation $R_{i(s)}$ d'une phase solide peut s'écrire sous la forme :

$$R_{i(s)} = k_{prec} (S^{1/n} - 1) \quad (I.18)$$

avec k_{prec} la constante cinétique de la réaction de précipitation, S l'indice de saturation calculée à partir des concentrations et des coefficients d'activité et n le nombre de cations métalliques qui participent à la réaction de précipitation. L'indice de saturation a pour expression :

$$S = \frac{Q_r}{K_s} \quad (I.19)$$

où Q_r est le quotient réactionnel de la réaction de précipitation et K_s le produit de solubilité du composé solide.

Des formulations plus complexes appliquées à la sidérite ont été proposées par Nesic et Van Hunnik [81-83]. Ces expressions mettent en jeu une fonction de type Arrhenius pour la constante cinétique de précipitation et un coefficient représentant la surface disponible pour la précipitation par unité de volume.

I.4.c.ii. Prise en compte de la porosité

La formation de phases solides en surface du défaut implique une modification des conditions aux interfaces et dans le milieu extérieur. Laycock [75] considère des cinétiques de dissolution identiques sans et avec la présence d'un film salin sur les parois de la piqure. Il introduit en revanche une résistance supplémentaire induite par le film salin.

Par ailleurs, les phases solides formées ont généralement une porosité ε :

$$\varepsilon = \frac{V_{vides}}{V_{total}} = \frac{V_{total} - \sum_i V_{i(s)}}{V_{total}} = 1 - \frac{\sum_i V_{i(s)}}{V_{total}} \quad (I.20)$$

où V_{vides} est le volume des vides présents dans le film de produits de corrosion, V_{total} est le volume entier du film de produits de corrosion incluant le volume des vides. $V_{i(s)}$ est le volume du film. Cette expression peut être réécrite comme suit :

$$\varepsilon = 1 - \sum_i \left(\frac{C_{i(s)} M_{i(s)}}{\rho_{i(s)}} \right) \quad (I.21)$$

avec :

- $C_{i(s)}$: concentration de l'espèce solide i
- $M_{i(s)}$: masse atomique de l'espèce solide i
- $\rho_{i(s)}$: masse volumique de l'espèce solide i

Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} devient alors :

$$D_{eff} = \varepsilon \tau D_0 \quad (I.22)$$

où τ est le facteur de tortuosité, D_0 est le coefficient de diffusion dans l'électrolyte. En général, la porosité et la tortuosité prennent des valeurs de 0,1 dans les milieux argileux. La loi de conservation de la masse dans l'équation du transport devient alors :

$$\frac{\partial(\varepsilon c_j)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k D_j^{eff} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) + \varepsilon R_j \quad (I.23)$$

Dans ces modèles [81, 84-86], la convection et la migration sont souvent négligées. k caractérise la perméabilité surfacique. Elle dépend de la porosité et de la tortuosité. Zhang et al. [87] approximent la porosité surfacique à la porosité volumique, et la tortuosité à la racine carrée de la porosité. La perméabilité pour le transport de espèces peut ainsi s'exprimer par $k = \varepsilon^{1,5}$.

Les phases solides masquent la surface du matériau. Le matériau n'est en contact avec le milieu extérieur qu'au niveau des porosités de la couche d'oxyde. Le courant peut alors s'exprimer de la forme suivante [74] :

$$i_c = i_0 10^{\frac{\phi_c - \phi_{rev}}{b}} \varepsilon \quad (I.24)$$

Néanmoins, cette formulation pose un problème de dimension dans le cas d'un modèle 2D. La porosité est un facteur volumique, alors que les cinétiques électrochimiques sont définies aux interfaces. L'introduction d'un facteur de recouvrement des espèces adsorbées à la surface du métal, qui est un facteur surfacique, serait alors plus appropriée [81] :

$$i = \pm i_0 10^{\pm \frac{E - E_{rev}}{b}} \prod_{s=1}^{n_s} (1 - \theta_s) \quad (I.25)$$

où θ_s est le taux de recouvrement de la surface par les espèces adsorbées, c'est-à-dire la fraction de la surface d'acier où il n'y a pas de réaction électrochimique.

L'ensemble des modèles cités à fait l'objet d'une synthèse dressée dans le Tableau I-4. La signification des sigles utilisés est présentée dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Sigles mentionnés dans le Tableau I-4.

Inx	Acier inoxydable	Matériau étudié
Fe	Fer	
Zn	Zinc	
Cu	Cuivre	
Acet	Milieu acétate	Milieu étudié
C	Corrosion par crevasse	Forme de corrosion étudiée
P	Corrosion par piquûre	
Unif	Corrosion uniforme	
I	Courant constant	Type de réaction
T	Loi de Tafel	
AP	Transition active/passive	
Fick	Loi de Fick	
X	OUI	
Correction d'activité	L'activité du proton est calculée a posteriori par une loi empirique ou de type Debye-Hückel	
ε dans équation transport	Prise en compte de la porosité dans les équations du transport	
AS	Symétrie axiale	Type de géométrie
FEM	Méthode des éléments finis	Méthode de résolution numérique
DFM	Méthode de différences finies	
VEM	Méthode des volumes finis	

Tableau I-4 : Principaux modèles théoriques de corrosion (uniforme et localisée) basés sur la résolution de l'équation de Nernst-Planck.

Référence		[88]	[61]	[62]	[63]	[64]	[89]	[68]	[70]	[74]	[75]	[77]	[81]	[84]	[85]	[56]	[35]
Année		1978	2008	1976	1982	1990	1988	2007	1986	2010	2001	2006	2005	2011	2001	2008	1975
Matériau		Inx	Inx	Fe, Inx	Fe	Fe	Fe	Inx	Inx, Ni	Fe	Inx	Fe, Zn	Fe	Cu	Fe	Fe	Inx
Type de corrosion		C	P	P	C	C, P	C, P	P	P	P	P	Coup	Unif.	P	Unif	Unif	P
Milieu		Cl	Cl	Cl SO ₄ , ...	Cl CO ₃	SO ₄ Acet	Cl	Cl	Cl	CO ₂ H ₂ S	Cl		CO ₂ H ₂ S	Cl HCO ₃ , SO ₄	CO ₃ U	Cl	Cl
Méthode de Résolution	Analytique			X				X	X		X	X					X
	FEM DFM Autre	X	X			X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	
	Stationnaire		X	X	X	X	X		X			X					
	Transitoire	X						X		X			X	X	X	X	X
Incubation										X							
Amorçage		X	X	X					X								X
Propagation			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dimension		1	2AS	1	1	1	1	1, 2	1	2AS	2	1	1	2AS	1	1	2
Electroneutralité Loi de Poisson		X	X	X	X	X	X			X X							
Correction activité ε dans équation transport		X				X							X	X	X	X	X
Diffusion		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Migration		X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X			
Convection										X							
Réactions	Anodique sur parois	I	T-AP	0	T	AP	T	Fick		T	T	T	T	0	T	T	Fick
	Anodique en fond	I	T	X	T	AP	T		T, Fick					T			
	Cathodique	H ₂ O	H ₂ O	0	H ⁺ H ₂ O	0	H ⁺ H ₂ O	0		H ⁺ H ₂ CO ₃	H ⁺	O ₂	H ⁺ H ₂ CO ₃	O ₂	O ₂ H ₂ O H ₂ O ₂	O ₂ H ₂ O	0
Homogènes		X	X	X	X	X	X			X	X			X	X	X	X
Hétérogènes						X	X			X	X		X	X	X	X	X
Frontières mobiles								X		X	X			X	X	X	X

I.5. Objectifs de l'étude

Au terme de cette synthèse bibliographique, les processus de corrosion s'avèrent très complexes à décrire pour les ouvrages de stockage de déchets radioactifs enfouis dans la formation argileuse du COx. En effet, les surconteneurs doivent rester étanches à minima quelques millénaires, afin d'éviter un relâchement précoce des radionucléides dans la roche hôte. Aucun autre domaine industriel n'a réalisé ce défi auparavant.

Le dimensionnement du surconteneur, prévu en acier non ou faiblement allié, passe par l'estimation de son endommagement. Pour cela, les recherches visent à déterminer les cinétiques de corrosion sur le fer pur. Elles sont directement influencées par la nature des produits de corrosion. Il s'agit généralement d'une couche de rouille composée de goethite et de lépidocrocite en milieu aéré (première phase de stockage). Les études sur analogues archéologiques ferreux, montrent que la goethite est la phase la plus stable à très long terme. En milieu anoxique (deuxième phase du stockage), la couche d'oxyde se compose majoritairement de magnétite ou de sidérite en présence de carbonate. Les expériences en milieu argileux, proche de celui du stockage, révèlent que les produits de corrosion formés en milieu anoxique sont plus adhérents et protecteurs. La vitesse de corrosion est ainsi abaissée de la dizaine de microns à quelques microns par an. Les analyses des produits de corrosion sur les objets anciens, confirment ces vitesses de corrosion extrêmement faibles à long terme (quelques microns par an, milieux anoxique et aéré confondus).

Cependant, des incertitudes perdurent sur l'évolution des couches d'oxydes et des cinétiques de corrosion. D'une part, toute l'histoire des objets archéologiques n'est pas connue. D'autre part, la corrosion localisée doit être envisagée dans les études de sûreté. Des cas de corrosion perforante ont d'ailleurs été observés sur des pipes line dans des conditions proches de celles du stockage. Dans ce contexte, les lois semi-empiriques prévoient l'effacement d'une corrosion localisée au profit d'une corrosion généralisée devenue le processus dominant à très long terme (ordre du millénaire). Ces résultats exigent néanmoins une certaine réserve, étant donné l'échelle de temps courte des essais (10 ans au plus), non représentative de celle du stockage.

Pour compléter les approches expérimentales et semi-empiriques, les recherches se sont orientées, depuis quelques années, vers la modélisation mécaniste. Elle permet une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires de la corrosion aqueuse des métaux ferreux et une maîtrise des critères d'étude. Les modèles numériques s'appuient le plus souvent sur les équations de transport/réaction pour décrire les processus de corrosion localisée ou généralisée. Un modèle 1D suffit à décrire les processus de corrosion généralisée. Il simule l'évolution du potentiel et la vitesse de corrosion d'un métal en contact d'une ou plusieurs barrières constituées de produits de corrosion (sidérite en présence de carbonate), ou bien de bentonite et d'argiles (« Mixed Potential Model »). En corrosion localisée, on recherche surtout un critère de propagation, qui dépend de la dimension du système et du régime de dissolution. Une approche simplifiée consiste à considérer un transport unidirectionnel (modèles 1D et 2D) pour simuler la vitesse de corrosion en fond de piqure. La dissolution d'une électrode de faible diamètre aux parois isolantes (lead-in-pencil) permet une bonne comparaison expérimentale de cette situation. Les géométries hémisphériques (modèles 2D et 3D), plus proches de la réalité, décrivent également l'évolution de la piqure (géométrie, concentrations...). Toutes ces approches sont néanmoins très conservatrices car le site de corrosion localisée est sous contrôle potentiostatique. Les modèles de couplage, dont le courant de corrosion est limité par le courant cathodique externe représentent une situation de corrosion plus réaliste.

Malgré l'évolution incontestable des méthodes numériques (logiciels, méthodes de résolution...), les simulations actuelles ne permettent pas encore de conclure sur le réalisme des lois semi-empiriques établies dans la littérature. L'évolution des couches d'oxydes et des géométries du site de corrosion n'est pas encore représentative de celles qui pourraient se former durant le stockage. Les critères de propagation des métaux ferreux dans des milieux proches de celui du stockage restent à définir. Dans ce contexte, ce travail consiste à utiliser la modélisation selon les axes de recherches suivants :

- simuler la corrosion localisée en couplant les processus électrochimiques aux transports des différentes espèces en milieu confiné et compléter cette tâche par une approche expérimentale dédiée ;
- prendre en compte la présence de phases précipitées (films d'oxydes ou produits de corrosion) et déterminer leur rôle sur les phénomènes de transport et de cinétiques de corrosion.

CHAPITRE II

CONCEPTION DES MODELES ET TECHNIQUES

NUMERIQUES ET EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

CONCEPTION DES MODELES ET TECHNIQUES NUMERIQUES ET EXPERIMENTALES

La première partie de ce chapitre est consacrée au cœur du travail : la définition des modèles utilisés pour réaliser les simulations numériques. Chaque description de modèle est accompagnée d'une fiche récapitulant son implémentation dans le logiciel aux éléments finis.

La seconde partie de ce chapitre décrit les conditions de réalisation des mesures électrochimiques entreprises pour caractériser le comportement électrochimique macroscopique du matériau susceptible d'être choisi pour fabriquer le surconteneur. Ces essais nous ont permis de quantifier la propagation de la corrosion sur des électrodes de fer « modèles » utilisées pour valider la conception des modèles présentés.

II.1. Définition des modèles utilisés pour la réalisation des simulations numériques

L'approche choisie repose sur la simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres. Cette simulation s'appuie sur une modélisation mécaniste des processus (processus de transport de matière et ensemble des réactions chimique et électrochimiques). Le logiciel commercial COMSOL Multiphysics® a été utilisé pour réaliser les simulations numériques de ce travail. Il permet de résoudre, par la Méthode des Eléments Finis (MEF), les équations aux dérivées partielles qui sont attachées à chacun des modèles testés. La procédure mise en place permet de calculer, en faisant varier de nombreux paramètres, pour une géométrie et un environnement physico-chimique donnés, la nature et la concentration des espèces dans le milieu confiné. Ce milieu confiné constitue le site de corrosion, en l'occurrence le site de la piqûre, dans l'étude réalisée.

Une interface dédiée à la conception des modèles permet de définir une géométrie approchée de la piqûre, par un domaine polygonal par morceau. L'évolution de l'environnement physico-chimique peut être mis en équation grâce à un module de physique (ou plusieurs modules de physique couplés) décrivant les processus électriques mis en jeu, ainsi que le contrôle du transport de matière en conditions de corrosion. Les calculs consistent à résoudre, par MEF, ces équations aux dérivées partielles, dont on cherche une solution approchée « suffisamment » fiable. Après exécution du calcul, des résultats quantitatifs (données de sortie) permettent de dégager les paramètres pertinents qui influent sur la propagation de la corrosion par piqûre. Ainsi, les cinétiques de corrosion d'un acier au carbone en milieu chloruré pour différents pH ont pu être déterminées.

Cette partie a pour but de présenter les modèles numériques de corrosion du fer développés au cours de ce travail. Ces modèles prennent en compte :

- Une géométrie approchée du système que l'on modélise. Dans cette géométrie, il faut définir un espace d'approximation de la solution du problème par MEF. Il s'agit de réaliser un maillage du domaine permettant d'en définir un pavage dont les pavés (triangle à trois nœuds ici) sont les éléments finis. Le domaine intérieur, appelé sous-

domaine correspond à l'électrolyte. La surface du métal est représentée par une (ou plusieurs) limite(s) ou frontière(s) du domaine ;

- le transport de masse par diffusion et migration au sein d'un électrolyte électriquement neutre ;
- les réactions chimiques homogènes et hétérogènes au sein de l'électrolyte, le plus souvent à l'équilibre ;
- les réactions électrochimiques (oxydation et réduction) se déroulant à la surface du métal.

Ces concepts, résumés dans la Figure II-1, constituent le socle théorique commun à tous les modèles. Chacun d'entre eux est présenté en détail dans les paragraphes suivants.

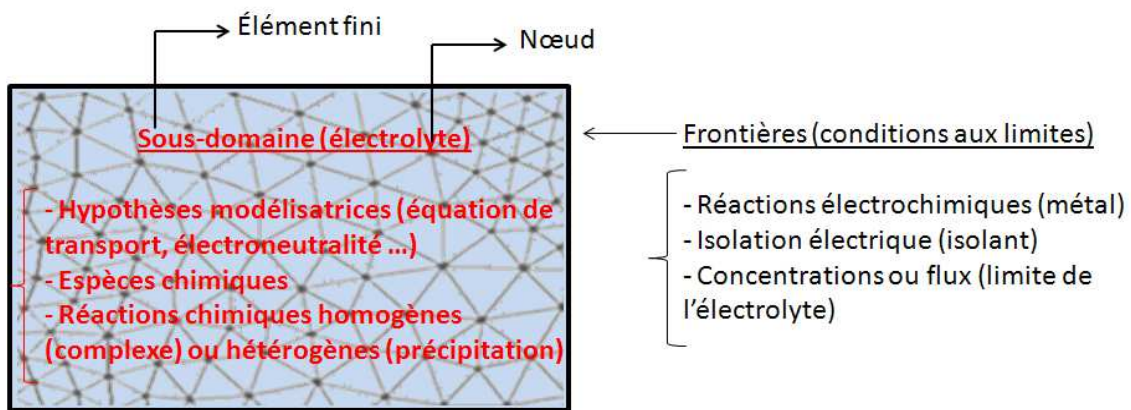


Figure II-1 : Représentation d'une géométrie 2D approchée par MEF (maillage triangulaire, conditions du sous-domaine et aux limites).

II.1.a. Équations de transport/réaction

Les modèles présentés tout au long de ce travail s'appuient sur la résolution numérique des **équations de transport/réaction** des différentes espèces chimiques présentes dans le milieu. Le **transport** de matière dans l'électrolyte traduit l'évolution des concentrations selon trois processus :

- la diffusion : due à un gradient de concentration ∇C_i ;
- l'électromigration : due à un gradient de potentiel électrique $\nabla \Phi$;
- la convection : en conditions de stockage souterrain, le transport par convection peut être négligé compte tenu du faible volume d'électrolyte présent dans les interstices des barrières ouvragées. L'électrolyte est présent seulement dans les pores de l'argile et des produits de corrosion éventuellement formés.

L'équation du flux, appelée équation de Nernst-Planck et traduisant la conservation de la masse pour chaque espèce i du milieu, s'écrit :

$$N_i = -D_i \nabla C_i - z_i u_i F C_i \nabla \Phi \quad (\text{II.1})$$

avec :

- C_i : concentration de l'espèce i
- Φ : potentiel électrostatique en solution
- N_i : le flux de l'espèce i
- F : constante de Faraday
- D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i
- z_i : charge de l'espèce i
- u_i : mobilité de l'espèce i . Elle est donnée par l'équation de Nernst-Einstein dans l'hypothèse des solutions diluées :

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (\text{II.2})$$

Le bilan de masse pour une espèce i en solution est donné par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \quad (\text{II.3})$$

où R_i désigne la **vitesse de réaction** ou le terme de production/consommation d'espèces au sein du volume. L'équation de Nernst-Planck peut alors être réécrite :

$$R_i + D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i F \nabla (C_i \nabla \Phi_i) = \frac{\partial C_i}{\partial t}, \text{ en instationnaire} \quad (\text{II.4})$$

$$R_i + D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i F \nabla (C_i \nabla \Phi_i) = 0, \text{ à l'état stationnaire} \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Nernst-Planck est résolue pour chaque espèce considérée dans le modèle. Le potentiel étant également une inconnue, une autre équation d'état est nécessaire pour le déterminer. Le potentiel vérifie l'équation de Poisson :

$$\vec{\nabla}^2 \Phi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i C_i \quad (\text{II.6})$$

En solution aqueuse à 25 °C, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 = 80 \times 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Le rapport F/ε est $\gg 1$, ce qui impose la relation d'électroneutralité, constituant ainsi la dernière équation du système :

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (\text{II.7})$$

Nous allons voir comment l'équation de Nernst-Planck peut être modifiée en présence de phases précipitées.

II.1.b. Vitesses de réaction chimique

Pour une réaction chimique homogène quelconque entre les espèces A_i présentes en solution :



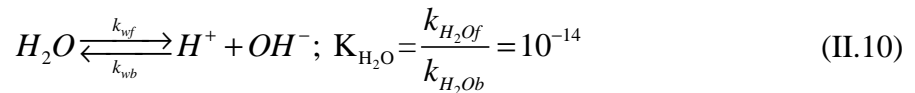
La vitesse de réaction R_i , ou terme de production/consommation, s'exprime de la façon suivante :

$$R_i = k_{if} \prod_i C_{A_i}^{\nu_{A_i}} - k_{ib} \prod_i C_{B_i}^{\nu_{B_i}} \quad (\text{II.9})$$

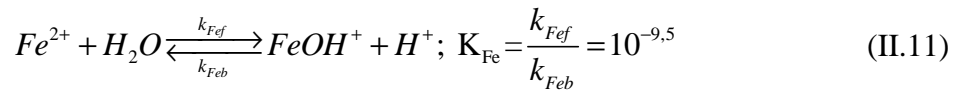
où k_{if} et k_{ib} sont les constantes cinétiques de la réaction i respectivement dans le sens aller (forward) et dans le sens retour (backward).

En milieu chloruré, deux réactions chimiques ont été considérées dans le milieu :

- l'autoprotolyse de l'eau :

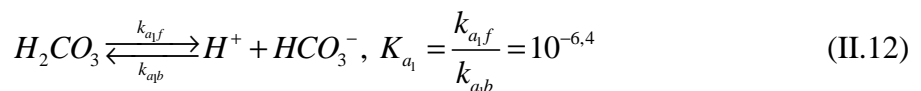


- l'hydrolyse des cations métalliques :

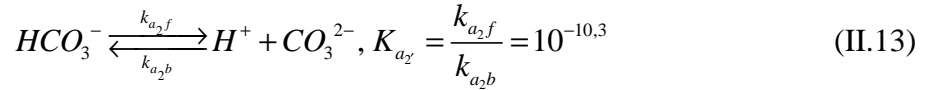


En milieu carbonaté, deux nouvelles réactions homogènes ont été prises en compte :

- La dissociation de l'acide carbonique en ion bicarbonate :



- La dissociation de l'ion bicarbonate en ion carbonate :



où K_i est la constante d'équilibre thermodynamique. Les valeurs des constantes de vitesses k_{if} sont suffisamment grandes pour assurer l'équilibre de toutes les réactions. Ainsi, on fixe k_{if} , et k_{ib} est ajustée de manière à ce que le rapport $\frac{k_{if}}{k_{ib}}$ soit égal à la constante d'équilibre. Les

valeurs des constantes d'équilibre et cinétique sont données dans le Tableau II-17. Elles sont en théorie sans dimension. Néanmoins, pour la résolution des simulations, et en considérant la concentration des espèces et non leur activité, elles ont été dimensionnées. L'expression des termes R_i est donnée dans le Tableau II-1, dans le cas où seules les espèces aqueuses sont prises en compte.

Tableau II-1 : Termes de production/consommation R_i en fonction du milieu d'étude pour des réactions homogènes (sans précipitation).

Milieu chloruré	Milieu carbonaté	Expression des R_i
$R_{Cl^-} = R_{Na^+} = 0$ $R_{Fe^{2+}} = -R_{Fe}$ $R_{FeOH^+} = R_{Fe}$ $R_{H^+} = R_{Fe} + R_{H_2O}$ $R_{OH^-} = R_{H_2O}$	$R_{Cl^-} = R_{Na^+} = 0$ $R_{Fe^{2+}} = -R_{Fe}$ $R_{FeOH^+} = R_{Fe}$ $R_{H^+} = R_{Fe} + R_{H_2O}$ $R_{OH^-} = R_{H_2O}$ $R_{H_2CO_3} = -R_{a_1}$ $R_{HCO_3^-} = R_{a_1} - R_{a_2}$ $R_{CO_3^{2-}} = R_{a_2}$	$R_{Fe} = k_{Fef} C_{Fe^{2+}} - k_{Feb} C_{H^+} C_{FeOH^+}$ $R_{H_2O} = k_{H_2Of} - k_{H_2Ob} C_{H^+} C_{OH^-}$ $R_{a_1} = k_{a_1f} C_{H_2CO_3} - k_{a_1b} C_{HCO_3^-} C_{H^+}$ $R_{a_2} = k_{a_2f} C_{HCO_3^-} - k_{a_2b} C_{CO_3^{2-}} C_{H^+}$

II.1.c. Prise en compte de l'apparition de phases solides

La réaction de dissolution d'un précipité $B_{(s)}$ s'écrit sous la forme :

$$B_{(s)} = \sum_i \nu_i A_{i(aq)} \quad (\text{II.14})$$

Le quotient réactionnel associé à la réaction (II.14) est :

$$Q = \prod_i C_{A_i}^{\nu_i} \quad (\text{II.15})$$

où C_{A_i} désigne la concentration de l'espèce A_i . Lorsque $Q > K_s$ (produit de solubilité), la solution est sursaturée et la précipitation de $B_{(s)}$ est thermodynamiquement favorisée. A l'inverse, si $Q < K_s$, la précipitation est thermodynamiquement défavorisée et on suppose alors que la phase solide n'est pas susceptible de se former.

Dans les modèles prenant en compte l'apparition de phases solides, le coefficient de diffusion de toutes les espèces en solution a été multiplié par un coefficient de porosité ε , égal au rapport du volume des pores V_{pore} sur le volume total V_{tot} :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{tot}}} \quad (\text{II.16})$$

Le coefficient de porosité peut être fixe (modèles stationnaires) ou variable (modèles instationnaires). Dans ce dernier cas, il dépend alors du volume occupé par la phase solide $V_{B_{(s)}}$.

L'équation (II.16) devient donc :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{tot}} - V_{B_{(s)}}}{V_{\text{tot}}} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Soit } \varepsilon = 1 - \frac{V_{B(s)}}{V_{\text{tot}}} \quad (\text{II.18})$$

Le volume de la phase solide s'exprime par $V_{B(s)} = \frac{m_{B(s)}}{\rho_{B(s)}}$, où $m_{B(s)} = n_{B(s)} * M_{B(s)}$. Finalement :

$$\varepsilon = 1 - \frac{C_{B(s)} * M_{B(s)}}{\rho_{B(s)}} \quad (\text{II.19})$$

avec :

- $m_{B(s)}$: masse de l'espèce solide $B_{(s)}$ ayant précipité
- $M_{B(s)}$: masse molaire de l'espèce solide $B_{(s)}$
- $\rho_{B(s)}$: masse volumique de l'espèce solide $B_{(s)}$
- $n_{B(s)}$: nombre de moles de l'espèce solide $B_{(s)}$
- $C_{B(s)}$: concentration de l'espèce solide $B_{(s)}$

Dans les modèles stationnaires, nous avons simulé la limitation du transport au travers d'un opercule d'oxyde en imposant un coefficient de porosité fixe dans une partie définie du sous domaine : la zone occluse. Dans cette zone occluse, tous les coefficients de diffusion sont affectés d'un facteur ε . Les coefficients de diffusion restent inchangés dans l'électrolyte extérieur. Sur la base de considérations thermodynamiques, énoncées précédemment, il est possible de déterminer, en post-traitement, si une autre phase solide est en équilibre ou non dans le milieu. On peut ainsi délimiter un domaine d'existence pour cette phase solide en fonction de différentes conditions physico-chimiques (concentrations, potentiel...).

Dans les modèles instationnaires, au temps initial, $Q < K_s$. Il n'y a pas précipitation. Quand $Q > K_s$, la solution est sursaturée. La phase solide est créée à une vitesse R_s propre à la réaction de précipitation. Les coefficients de diffusion sont affectés du facteur ε défini dans l'équation (II.19). Le facteur ε varie dans le temps et dans l'espace en fonction de la quantité de phase solide présente dans le milieu.

La nature des phases précipitées dépend donc de la composition du milieu, et de leur stabilité thermodynamique :

- en milieu chloruré, on supposera la formation de chlorure de fer(II) $FeCl_{2(s)}$ à une vitesse $R_{sFeCl_{2(s)}}$ (cf. Chapitre III) ;
- en milieu chloruré et carbonaté, en l'absence d'oxygène, la sidérite $FeCO_{3(s)}$ est supposée être le principal solide formé, en accord avec les retours d'expérience de corrosion des aciers en présence de $CO_{2(diss)}$. $R_{sFeCO_{3(s)}}$ représente la vitesse de précipitation de la sidérite.

La vitesse de précipitation associée à la réaction de dissolution (II.14), est de la forme :

$$R_{sB(s)} = k_{sB(s)} (Q - K_s), \quad Q = \sum_i C_{A_i(aq)}^{\nu_i} \text{ et } Q \geq K_s \quad (II.20)$$

où $k_{sB(s)}$ est la constante de vitesse de la réaction de précipitation, supposée non renversible.

L'expression des termes de production/consommation R_i prenant en compte la vitesse de précipitation est donnée dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Termes de production/consommation R_i en fonction du milieu d'étude pour des réactions homogènes et hétérogènes (prise en compte des réactions de précipitation).

Milieu chloruré avec précipitation de $FeCl_{2(s)}$	Milieu carbonaté avec précipitation de sidérite	Expression des R_i
$R_{Cl^-} = -2 * R_{sFeCl_2}$ $R_{Na^+} = 0$ $R_{Fe^{2+}} = -R_{Fe} - R_{sFeCl_2}$ $R_{FeOH^+} = R_{Fe}$ $R_{H^+} = R_{Fe} + R_{H_2O}$ $R_{OH^-} = R_{H_2O}$ $R_{FeCl_{2(s)}} = R_{sFeCl_2}$	$R_{Cl^-} = R_{Na^+} = 0$ $R_{Fe^{2+}} = -R_{Fe} - R_{sFeCO_3}$ $R_{FeOH^+} = R_{Fe}$ $R_{H^+} = R_{Fe} + R_{H_2O}$ $R_{OH^-} = R_{H_2O}$ $R_{H_2CO_3} = -R_{a_1}$ $R_{HCO_3^-} = R_{a_1} - R_{a_2}$ $R_{CO_3^{2-}} = R_{a_2} - R_{sFeCO_3}$ $R_{FeCO_{3(s)}} = R_{sFeCO_3}$	$R_{Fe} = k_{Fef} C_{Fe^{2+}} - k_{Feb} C_{H^+} C_{FeOH^+}$ $R_{H_2O} = k_{H_2Of} - k_{H_2Ob} C_{H^+} C_{OH^-}$ $R_{FeCl_{2(s)}} = R_{sFeCl_2}$ $R_{FeCO_{3(s)}} = R_{sFeCO_3}$ $R_{a_1} = k_{a_1f} C_{H_2CO_3} - k_{a_1b} C_{HCO_3^-} C_{H^+}$ $R_{a_2} = k_{a_2f} C_{HCO_3^-} - k_{a_2b} C_{CO_3^{2-}} C_{H^+}$

II.1.d. Vitesses des réactions électrochimiques

Selon les modèles, différentes réactions électrochimiques pourront être considérées à la surface du métal. Il s'agit de l'oxydation du fer, de la réduction du proton et de la réduction de l'oxygène :



Les lois de vitesse de ces réactions électrochimiques sont exprimées à partir des équations de Butler-Volmer déterminées expérimentalement pour l'oxydation du fer, la réduction du proton [90] et la réaction de l'oxygène dissous [91-93] :

$$i_{Fe} = i_{Fe}^0 C_{H^+}^{n_H} \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (II.24)$$

$$i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (II.25)$$

$$i_{O_2} = -i_{O_2}^0 C_{O_2} \exp\left(-\frac{\alpha_{O_2} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (II.26)$$

La loi d'oxydation utilisée dans le cas d'une piqûre artificielle sera (cf. Chapitre IV) :

$$i_{pit} = i_{pit}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{pit} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (II.27)$$

i_{Fe} , i_{pit} sont les densités de courant pour l'oxydation du fer ; i_{H^+} , i_{O_2} sont les densités de courant de réduction du proton et de l'oxygène respectivement ; i_{Fe}^0 , i_{pit}^0 , $i_{H^+}^0$, $i_{O_2}^0$ correspondent aux densités de courant à l'équilibre. Elles sont proportionnelles aux densités de courant d'échange i_i^{0ech} avec $i_i^0 = i_i^{0ech} \exp\left(\pm \frac{\alpha_i F E_{i/ECs}^0}{RT}\right)$ où $E_{i/ECs}^0$ est le potentiel standard du couple considéré. Le signe '+' désigne un courant anodique et le signe '-' se réfère à un courant cathodique. α_{Fe} , α_{H^+} , α_{O_2} sont les coefficients de transfert de charge ; α_{pit} est le paramètre

de Tafel de l'oxydation du fer dans le cas de la piqûre artificielle traitée dans le *Chapitre IV* ; C_{H^+} et C_{O_2} sont respectivement les concentrations en surface du proton et de l'oxygène. Les valeurs des constantes sont données à la fin de ce chapitre, dans le Tableau II-17. Le potentiel d'électrode $V_m - \Phi$ est défini comme étant la différence de potentiel électrique entre le métal et l'électrolyte. Le potentiel est calculé par rapport à l'Électrode au Calomel Saturé, qui est prise comme référence des potentiels.

II.1.e. Conditions aux limites

Pour les frontières réactives (surface du métal), on exprime la densité totale de courant i_{tot} , somme des densités de courant anodique et cathodique :

$$i_{tot} = \sum_k i_{A_k} \quad (II.28)$$

où i_{A_k} est la densité de courant associée à chacune des réactions électrochimiques décrite précédemment (équations (II.21), (II.22) et (II.23)). Le flux N_{A_k} de chaque espèce A_k impliquée dans une réaction électrochimique s'écrit alors (condition de Neumann) :

$$n.N_{A_k} = \frac{\nu_k}{\nu_e F} i_{A_k} \quad (II.29)$$

avec :

- n : vecteur normal à la frontière dirigé vers l'intérieur du domaine
- ν_k : coefficient stoechiométrique de l'espèce A_k
- ν_e : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique

Ainsi, la densité de courant est associée à un flux entrant dans le domaine pour les espèces Fe^{2+} et OH^- . La densité de courant est associée à un flux sortant pour les espèces O_2 et H^+ . Pour toutes les autres espèces, les flux sont nuls à l'interface métal/électrolyte :

$$n.N_{A_k} = 0 \quad (II.30)$$

Les autres frontières délimitant le sous-domaine dans lequel a été résolue l'équation de Nernst-Planck ont été considérées :

- soit isolantes : dans ce cas, le flux de chaque espèce est nul et une condition d'isolation électrique est imposée pour le courant :

$$i_{A_k} = 0 \quad (\text{II.31})$$

- soit comme une limite à laquelle sont imposées les valeurs des concentrations initiales en volume C_i^0 , ainsi que l'origine des potentiels électrostatiques, soit $\Phi = \Phi_0 = 0$. Cette situation est propre aux modèles potentiostatiques.

Par ailleurs, dans les modèles 2D, une **couche de diffusion** a été prise en compte. Cette couche de diffusion correspond à celle s'établissant à la surface du métal en situation de convection dite « naturelle ». L'épaisseur de cette couche de diffusion a été estimée à 500 μm [79], [94, 95]. L'équation de Nernst-Planck y est résolue pour chaque espèce.

Au-delà de cette couche de 500 μm , la composition chimique de la solution est maintenue uniforme en imposant pour chaque espèce une concentration identique à toutes les frontières du sous-domaine. On assure de plus la continuité du courant entre les deux sous-domaines (milieu extérieur et couche de diffusion) par la relation :

$$n_1 \cdot i_1 = -n_2 \cdot i_2 \quad (\text{II.32})$$

où i_1 et i_2 sont les vecteurs densité de courant à la frontière pour chaque sous-domaine.

II.1.f. Description des modèles

Les simulations numériques ont été réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysics® (versions 3.5a, 4.1 et 4.2). Le Tableau II-3 synthétise l'ensemble des modèles développés dans le cadre de ce travail.

Tableau II-3 : Modèles et formes de corrosion simulées.

Modèle	Forme de corrosion simulée / Résolution	Chapitre
<i>Pit</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique / stationnaire, paramétrique	III
<i>Pit_MM</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique / temporelle, maillage mobile	
<i>Pit_εDiff_fixe</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, porosité fixe dans la piqure / stationnaire, paramétrique	
<i>Pit_εDiff_fixe_MM</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, porosité fixe dans la piqure / temporelle, maillage mobile	
<i>Pit_εDiff_variable</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, modification de la porosité en fonction du temps et de l'espace / temporelle	
<i>Pit_pH dépendant</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, loi anodique dépendante de ($V_m - \Phi$, pH) / stationnaire, paramétrique	
<i>Pit_pH dépendant_MM</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, loi anodique dépendante de ($V_m - \Phi$, pH) / temporelle, maillage mobile	
<i>lip_Ilim</i>	(2D) Piqure artificielle sous contrôle diffusionnel / temporelle, maillage mobile	IV
<i>lip_IRdrop</i>	(2D) Piqure artificielle sous contrôle potentiostatique / stationnaire, paramétrique	
<i>Pola_Fe</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, composante anodique de la courbe de polarisation / stationnaire, paramétrique	V
<i>Pola_O₂</i>	(2D) Corrosion sous contrôle potentiostatique, composante cathodique de la courbe de polarisation / stationnaire, paramétrique	
<i>Galva</i>	(2D) Corrosion galvanique en milieu aéré / stationnaire	
<i>Galva_εDiff</i>	(2D) Corrosion galvanique en milieu aéré, modification de la porosité dans la piqure / stationnaire, paramétrique	

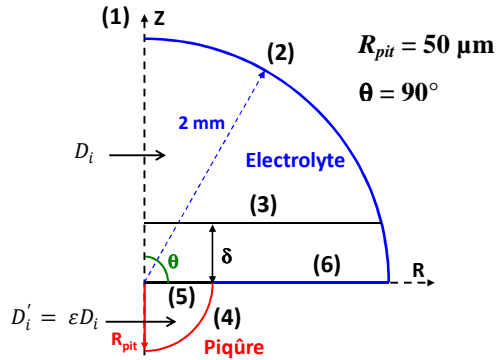
L'ensemble des conditions de chaque modèle numérique est détaillé dans les tableaux suivants (Tableau II-4 à Tableau II-16). Tout au long de ce document, on pourra s'y référer pour connaître précisément les paramètres du modèle étudié. On trouvera l'ensemble des constantes citées dans le Tableau II-17.

Modèle Pit				
Expérience simulée	Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique, vitesse d'oxydation fonction de (V_m, Φ) Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire			
Géométrie	<p>(1) : axe de révolution selon (z)</p> <p>(2) : limite de l'électrolyte</p> <p>(3) : limite de la couche de diffusion ($\delta = 500 \mu\text{m}$)</p> <p>(4) : paroi piqûre</p> <p>(5) : surface isolante</p>	<p>$R_{pit} = 1, 10, 25, 50, 75, 100, 200 \text{ ou } 400 \mu\text{m}.$</p> <p>$\theta = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 90^\circ \text{ ou } 135^\circ.$</p>		
Conditions aux limites				
Concentrations	cf. C_i^0	Concentrations	cf. C_i^0	
Potentiel (2)	$\Phi = 0$	Continuité des flux (3)	$n_1 i_1 = -n_2 i_2$	
Densité de courant	(4)	loi anodique : $i_{Fe} = i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$	$i_{tot} = i_{Fe} + i_{H^+}$ avec $V_m = -1 \text{ à } -0,2 \text{ V/EC}$	
		loi cathodique : $i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+} = \frac{i_{H^+}}{F}$		
	(5)	$i = 0$ pour toutes les espèces		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqûre)				
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i \neq \text{Cl}^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{\text{Cl}^-}}{RT}$	0
Na^+	$10^{-3} \text{ à } 2 \text{ mol/L}$	D_{Na^+}	$\frac{D_{\text{Na}^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	10^{-6} mol/L	$D_{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
FeOH^+	$3,16 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{\text{FeOH}^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-7} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{\text{H}^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{\text{H}_2\text{O}}$
OH^-	10^{-7} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{\text{OH}^-}}{RT}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations	k_f	k_b	K_i	
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	10^6 mol/L/s		$\frac{k_{\text{H}_2\text{Of}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$ $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	$1\,000 \text{ s}^{-1}$		$\frac{k_{\text{Fef}}}{K_{\text{Fe}}}$ $10^{-9,5} \text{ mol/L}$	

Tableau II-5 : Modèle d'évolution de la propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique.

Modèle Pit_MM				
Expérience simulée	Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique, vitesse d'oxydation fonction de (V _m , Φ) Modèle 2D-axisymétrique, temporel, maillage mobile			
Géométrie	<div><div><div>(1) : axe de révolution selon (z)</div><div>(2) : limite de l'électrolyte</div><div>(3) : limite de la couche de diffusion (δ= 500 μm)</div><div>(4) : paroi piqûre (frontière mobile)</div><div>(5) : surface isolante</div></div><div></div><div><div>R_{pit} = 1, 10, 25, 50, 75, 100, 200 ou 400 μm.</div><div>θ = 15°, 30°, 45°, 90° ou 135°.</div></div></div>			
Conditions aux limites				
Concentrations Potentiel (2)		cf. C _i ⁰ Φ = 0	Concentrations Continuité des flux (3)	cf. C _i ⁰ n ₁ .i ₁ = -n ₂ .i ₂
Densité de courant	(4)	loi anodique : i _{Fe} = i _{Fe} ⁰ exp (α _{Fe} F (V _m - Φ) / RT) et n.N _{Fe} = i _{Fe} / 2F		i _{tot} = i _{Fe} + i _{H⁺} avec V _m = -0,3 ou -0,6 V/ECS
		loi cathodique : i _{H⁺} = -i _{H⁺} ⁰ C _{H⁺} exp (- α _{H⁺} F (V _m - Φ) / RT) et n.N _{H⁺} = i _{H⁺} / F		
	(5)	i = 0 pour toutes les espèces		
Vitesse de dissolution radiale	(4)	V _{corr} = i _{Fe} M _{Fe} / 2F ρ _{Fe}		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqûre)				
6 espèces	Concentrations initiales C _i ⁰	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl ⁻	- ∑ _{i ≠ Cl⁻} c _i	D _{Cl⁻}	D _{Cl⁻} / RT	0
Na ⁺	10 ⁻³ ou 0,1 mol/L	D _{Na⁺}	D _{Na⁺} / RT	0
Fe ²⁺	10 ⁻⁶ mol/L	D _{Fe²⁺}	D _{Fe²⁺} / RT	-R _{Fe}
FeOH ⁺	3,16.10 ⁻⁹ mol/L	D _{FeOH⁺}	D _{FeOH⁺} / RT	R _{Fe}
H ⁺	10 ⁻⁷ mol/L	D _{H⁺}	D _{H⁺} / RT	R _{Fe} + R _{H₂O}
OH ⁻	10 ⁻⁷ mol/L	D _{OH⁻}	D _{OH⁻} / RT	R _{H₂O}
Φ(t ₀)	0			
Réactions homogènes				
Equations	k _f	k _b	K _i	
H ₂ O ⇌ ^{k_f} _{k_b} H ⁺ + OH ⁻	10 ⁶ mol/L/s		k _{H₂O f} / K _{H₂O} 10 ⁻¹⁴ mol ² /L ²	
Fe ²⁺ + H ₂ O ⇌ ^{k_f} _{k_b} FeOH ⁺ + H ⁺	1 000 s ⁻¹		k _{Fe f} / K _{Fe} 10 ^{-9,5} mol/L	

Tableau II-6 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique et en présence de phases solides.

Modèle Pit_εDiff_fixe						
Expérience simulée		Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique Porosité (ε = 1 à 0,001) fixe dans la piqûre, vitesse d'oxydation fonction de (V _m , Φ) Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire				
Géométrie		<div><div><div>(1) : axe de révolution selon (z) (2) : limite de l'électrolyte (3) : limite de la couche de diffusion (δ = 500 μm) (4) : paroi piqûre (5) : interface piqûre / couche de diffusion (6) : surface isolante</div><div></div></div></div>				
Conditions aux limites						
Concentrations Potentiel (2)		cf. C _i ⁰ Φ = 0		Concentrations Continuité des flux (3)		cf. C _i ⁰ n ₁ .i ₁ = -n ₂ .i ₂
Densité de courant	(4)	loi anodique : $i_{Fe} = i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$				$i_{tot} = i_{Fe} + i_{H^+}$ avec V _m = -0,6 V/ECS
		loi cathodique : $i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+} = \frac{i_{H^+}}{F}$				
	(5)	Continuité des flux : n ₁ .i ₁ = -n ₂ .i ₂		(6)	i = 0 pour toutes les espèces	
Conditions du sous-domaine						
6 espèces	Concentrations initiales C _i ⁰	Coefficient de diffusion		Mobilité		Réaction
		Electrolyte extérieur	Piqûre	Electrolyte extérieur	Piqûre	
Cl ⁻	$-\sum_{i \neq Cl^-} c_i$	D _{Cl⁻}	ε D _{Cl⁻}	$\frac{D_{Cl^-}}{RT}$	$\epsilon \frac{D_{Cl^-}}{RT}$	0
Na ⁺	0,1 mol/L	D _{Na⁺}	ε D _{Na⁺}	$\frac{D_{Na^+}}{RT}$	$\epsilon \frac{D_{Na^+}}{RT}$	0
Fe ²⁺	10 ⁻⁶ mol/L	D _{Fe²⁺}	ε D _{Fe²⁺}	$\frac{D_{Fe^{2+}}}{RT}$	$\epsilon \frac{D_{Fe^{2+}}}{RT}$	-R _{Fe}
FeOH ⁺	3,16.10 ⁻⁹ mol/L	D _{FeOH⁺}	ε D _{FeOH⁺}	$\frac{D_{FeOH^+}}{RT}$	$\epsilon \frac{D_{FeOH^+}}{RT}$	R _{Fe}
H ⁺	10 ⁻⁷ mol/L	D _{H⁺}	ε D _{H⁺}	$\frac{D_{H^+}}{RT}$	$\epsilon \frac{D_{H^+}}{RT}$	R _{Fe} + R _{H₂O}
OH ⁻	10 ⁻⁷ mol/L	D _{OH⁻}	ε D _{OH⁻}	$\frac{D_{OH^-}}{RT}$	$\epsilon \frac{D_{OH^-}}{RT}$	R _{H₂O}
Φ(t ₀)		0				
Réactions homogènes						
Equations		k _f		k _b		K _i
$H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + OH^-$		10 ⁶ mol/L/s		$\frac{k_{H_2Of}}{K_{H_2O}}$		10 ⁻¹⁴ mol ² /L ²
$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} FeOH^+ + H^+$		1 000 s ⁻¹		$\frac{k_{Fef}}{K_{Fe}}$		10 ^{-9,5} mol/L

74

Tableau II-8 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique et en présence d'un précipité de $\text{FeCl}_{2(s)}$

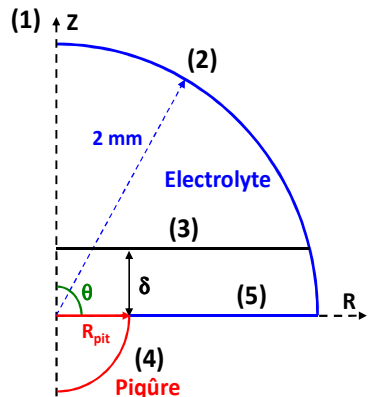
Modèle Pit_εDiff_variable				
Expérience simulée	Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique, vitesse d'oxydation fonction de (V_m, Φ) Porosité variable dans le temps et l'espace ($\epsilon = 1 - C_{FeCl_{2(s)}} * 4,01.10^{-5}$) Modèle 2D-axisymétrique, temporel			
Géométrie	<div><div><p>(1) : axe de révolution selon (z)</p><p>(2) : limite de l'électrolyte</p><p>(3) : limite de la couche de diffusion ($\delta = 500 \mu\text{m}$)</p><p>(4) : paroi piqûre ($R_{pit} = 50 \mu\text{m}$ et $\theta = 90^\circ$)</p><p>(5) : surface isolante</p></div><div></div></div>			
Conditions aux limites				
Concentrations Potentiel (2)		cf. C_i^0 $\Phi = 0$	Concentrations Continuité des flux (3)	cf. C_i^0 $n_1.i_1 = -n_2.i_2$
Densité de courant	(4)	loi anodique : $i_{Fe} = i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$		$i_{tot} = i_{Fe} + i_{H^+}$ avec $V_m = -0,2 \text{ V/ECS}$
		loi cathodique : $i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+} = \frac{i_{H^+}}{F}$		
	(5)	$i = 0$ pour toutes les espèces		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqûre)				
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i \neq \text{Cl}^-} c_i$	ϵD_{Cl^-}	$\epsilon \frac{D_{\text{Cl}^-}}{RT}$	$-2 * R_{sFeCl_{2(s)}}$
Na^+	0,1 mol/L	ϵD_{Na^+}	$\epsilon \frac{D_{\text{Na}^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	10^{-6} mol/L	$\epsilon D_{\text{Fe}^{2+}}$	$\epsilon \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe} - R_{sFeCl_{2(s)}}$
FeOH^+	$3,16.10^{-9}$ mol/L	$\epsilon D_{\text{FeOH}^+}$	$\epsilon \frac{D_{\text{FeOH}^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-7} mol/L	ϵD_{H^+}	$\epsilon \frac{D_{\text{H}^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{\text{H}_2\text{O}}$
OH^-	10^{-7} mol/L	ϵD_{OH^-}	$\epsilon \frac{D_{\text{OH}^-}}{RT}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
$\text{FeCl}_{2(s)}$	0 mol/L	$\epsilon D_{\text{FeCl}_{2(s)}}$	$\epsilon \frac{D_{\text{FeCl}_{2(s)}}}{RT}$	$R_{sFeCl_{2(s)}}$
$\Phi(t_0)$	0			

Tableau II.8 (suite) : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique et en présence d'un précipité de $FeCl_{2(s)}$.

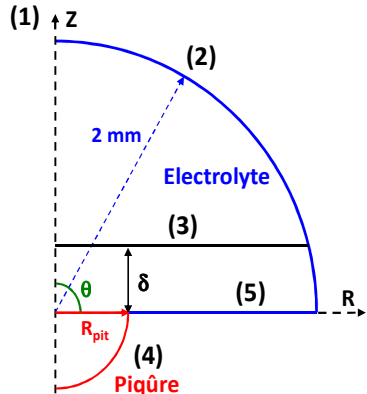
Modèle <i>Pit_εDiff_variable</i> (suite)				
Expérience simulée	Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique, vitesse d'oxydation fonction de (V_m, Φ) Porosité variable dans le temps et l'espace ($\epsilon = 1 - C_{FeCl_{2(s)}} * 4,01.10^{-5}$) Modèle 2D-axisymétrique, temporel			
Géométrie	<div><div><p>(1) : axe de révolution selon (z)</p><p>(2) : limite de l'électrolyte</p><p>(3) : limite de la couche de diffusion ($\delta = 500 \mu m$)</p><p>(4) : paroi piqûre ($R_{pit} = 50 \mu m$ et $\theta = 90^\circ$)</p><p>(5) : surface isolante</p></div><div></div></div>			
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqûre)				
Réactions homogènes				
Equations	k_f	k_b	K_{eq}	
$H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + OH^-$	10^6 mol/L/s	$\frac{k_{H_2Of}}{K_{H_2O}}$	$10^{-14} \text{ mol}^2/L^2$	
$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} FeOH^+ + H^+$	$1\,000 \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{Fef}}{K_{Fe}}$	$10^{-9,5} \text{ mol/L}$	
Réactions hétérogènes				
$Fe^{2+} + 2Cl^- = FeCl_{2(s)}$	$R_{sFeCl_{2(s)}} = k_{sFeCl_{2(s)}} * \left(C_{Fe^{2+}} * C_{Cl^-}^2 - K_{sFeCl_{2(s)}}\right) * \left(C_{Fe^{2+}} * C_{Cl^-}^2 > K_{sFeCl_{2(s)}}\right)$			

Tableau II-9 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique pour une vitesse d'oxydation dépendante du pH.

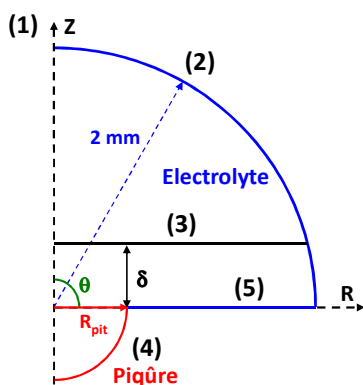
Modèle Pit_pHdépendante				
Expérience simulée		Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique, Vitesse d'oxydation fonction de (V_m , Φ) et du pH Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire		
Géométrie		<div><p>(1) : axe de révolution selon (z) (2) : limite de l'électrolyte (3) : limite de la couche de diffusion ($\delta=500\text{ }\mu\text{m}$) (4) : paroi piqûre ($R_{pit}=50\text{ }\mu\text{m}$ et $\theta=90^\circ$) (5) : surface isolante</p></div>		
Conditions aux limites				
Concentrations Potentiel (2)		cf. C_i^0 $\Phi=0$	Concentrations Continuité des flux (3)	cf. C_i^0 $n_1.i_1=-n_2.i_2$
Densité de courant	(2)	loi anodique : $i_{Fe}=i_{Fe}^0.C_{H^+}^{0,5}.\exp\left(\frac{\alpha_{Fe}.F.(V_m-\Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe}=\frac{i_{Fe}}{2F}$		$i_{tot}=i_{Fe}+i_{H^+}$ avec $V_m=-1\text{ à }-0,2\text{ V/ECS}$
		loi cathodique : $i_{H^+}=-i_{H^+}^0.C_{H^+}.\exp\left(-\frac{\alpha_{H^+}.F.(V_m-\Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+}=\frac{i_{H^+}}{F}$		
	(5)	$i=0$ pour toutes les espèces		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqûre)				
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i\neq\text{Cl}^-}c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{\text{Cl}^-}}{RT}$	0
Na^+	0,1 mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{\text{Na}^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	10^{-6} mol/L	$D_{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
FeOH^+	$3,16.10^{-9}$ mol/L	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{\text{FeOH}^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-7} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{\text{H}^+}}{RT}$	$R_{Fe}+R_{\text{H}_2\text{O}}$
OH^-	10^{-7} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{\text{OH}^-}}{RT}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations		k_f	k_b	K_i
$\text{H}_2\text{O}\overset{k_f}{\underset{k_b}{\rightleftharpoons}}\text{H}^++\text{OH}^-$		10 ⁶ mol/L/s	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}f}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$	10 ⁻¹⁴ mol ² /L ²
$\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}\overset{k_f}{\underset{k_b}{\rightleftharpoons}}\text{FeOH}^++\text{H}^+$		1 000 s ⁻¹	$\frac{k_{\text{Fe}f}}{K_{\text{Fe}}}$	10 ^{-9,5} mol/L

Tableau II-10 : Modèle d'évolution de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique pour une vitesse d'oxydation dépendante du pH.

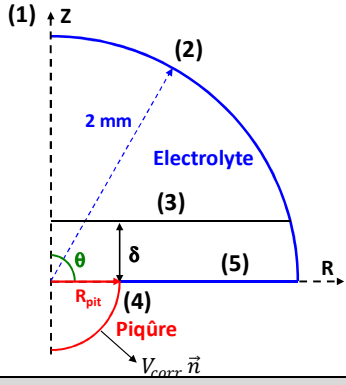
Modèle Pit_pHdépendante_MM				
Expérience simulée	Corrosion par piqûre sous contrôle potentiostatique Vitesse d'oxydation fonction de (V_m , Φ) et du pH Modèle 2D-axisymétrique, temporel, maillage mobile			
Géométrie	<div>(1) : axe de révolution selon (z) (2) : limite de l'électrolyte (3) : limite de la couche de diffusion ($\delta = 500 \mu\text{m}$) (4) : paroi piqûre (frontière mobile, $R_{pit} = 50 \mu\text{m}$ et $\theta = 90^\circ$) (5) : surface isolante</div> 			
Conditions aux limites				
Concentrations Potentiel (2)		cf. C_i^0 $\Phi = 0$	Concentrations Continuité des flux (3)	cf. C_i^0 $n_1 i_1 = -n_2 i_2$
Densité de courant	(4)	loi anodique : $i_{Fe} = i_{Fe}^0 C_{H^+}^{0,5} \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$		$i_{tot} = i_{Fe} + i_{H^+}$ $V_m = -0,6^*$ ou $-0,3 \text{ V/ECS}$
		loi cathodique : $i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+} = \frac{i_{H^+}}{F}$		(*pour ce cas, $i_{Fe}^0 C_{H^+}^{0,5}$ est remplacé par $i_{Fe}^0 C_{H^+}^{0,5}$)
	(5)	$i = 0$ pour toutes les espèces		
Vitesse de dissolution radiale (4)		$V_{corr} = \frac{i_{Fe} M_{Fe}}{2F \rho_{Fe}}$		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqûre)				
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i \neq \text{Cl}^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{\text{Cl}^-}}{RT}$	0
Na^+	0,1 ou 10^{-3} mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{\text{Na}^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	10^{-6} mol/L	$D_{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
FeOH^+	$3,16.10^{-9} \text{ mol/L}$	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{\text{FeOH}^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-7} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{\text{H}^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{\text{H}_2\text{O}}$
OH^-	10^{-7} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{\text{OH}^-}}{RT}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations		k_f	k_b	K_i
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{H}^+ + \text{OH}^-$		10^6 mol/L/s	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}f}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$	$10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$		$1\,000 \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{\text{Fe}^2f}}{K_{\text{Fe}}}$	$10^{-9,5} \text{ mol/L}$

Tableau II-11 : Modèle de dissolution contrôlée par la diffusion.

Modèle <i>lip_Ilim</i>				
Expérience simulée	Dissolution d'une électrode dite « lead-in-pencil » (piqûre artificielle) Limitation du courant par la diffusion Modèle 2D-axisymétrique, temporel, maillage mobile			
Géométrie	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 60%;"> <p>(1) (2) (3) (5) et (6) : limite de l'électrolyte</p> <p>(4) : interface métal / électrolyte (frontière mobile)</p> <p>$2 \cdot R_{pit} = 250 \mu m$</p> <p>$\delta$: couche de diffusion</p> <p>X = profondeur de cavité à un temps t</p> </div> <div style="width: 35%; text-align: center;"> </div> </div>			
Conditions aux limites				
(1) Concentrations / Potentiel		cf. C_i^0 et $\Phi = 0$		
(2) (3) (5) (6) Isolation électrique		$i = 0$ pour toutes les espèces (parois isolantes)		
(4)	Concentrations	$[Fe^{2+}] = 4,5 \text{ mol/L}, [Cl^-] = 9 \text{ mol/L}$		
	Densité de courant totale (fonction de $1/X$)	$i_{lim} = \frac{nFDC_{sat}}{X}, D = 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / s$		
	Vitesse de corrosion	$v_{corr} = \frac{i_{lim} M_{Fe}}{2F \rho_{Fe}}$		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + cavité)				
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i \neq Cl^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{Cl^-}}{RT}$	0
Na^+	1 mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{Na^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	0,265 mol/L	$D_{Fe^{2+}}$	$\frac{D_{Fe^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
$FeOH^+$	$0,265 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{FeOH^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	$0,316 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	D_{H^+}	$\frac{D_{H^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{H_2O}$
OH^-	$3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	D_{OH^-}	$\frac{D_{OH^-}}{RT}$	R_{H_2O}
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations	k_f	k_b	K_i	
$H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + OH^-$	10^6 mol/L/s	$\frac{k_{H_2O f}}{K_{H_2O}}$	$10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	
$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} FeOH^+ + H^+$	$1\,000 \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{Fe f}}{K_{Fe}}$	$10^{-9,5} \text{ mol/L}$	

Tableau II-12 : Modèle de dissolution en régime mixte (Tafel/ohmique).

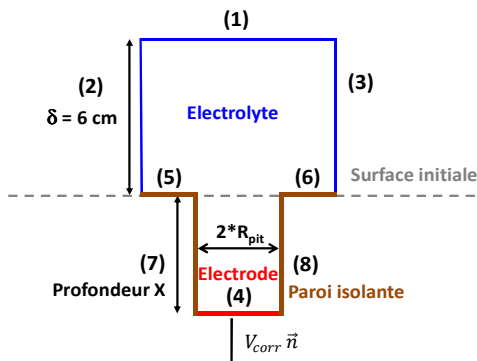
Modèle <i>lip_IRdrop</i>				
Expérience simulée	Dissolution d'une électrode dite « lead-in-pencil » (piqûre artificielle) Limitation par la chute ohmique Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire			
Géométrie	<div><div><p>(1) (2) et (3) : limite électrolyte</p><p>(4) : interface métal/électrolyte (frontière mobile)</p><p>(5), (6), (7) et (8) : parois isolantes</p><p>$2 * R_{pit} = 250 \mu m$</p><p>X = profondeur de cavité à un temps t</p></div><div></div></div>			
Conditions aux limites				
(1) Concentrations / Potentiel	cf. C_i^0 et $\Phi = 0$	(2) (3) Isolation électrique	$i = 0$	
(4) Densité de courant totale	$i_{pit} = i_{pit}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{pit} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ avec $V_m = -0,6$ à 0 V/ECS			
(5) (6) (7) (8) Isolation électrique	$i = 0$ pour toutes les espèces			
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + cavité)				
6 espèces :	Concentrations initiales C_i^0 :	Coefficient de diffusion :	Mobilité :	Réaction :
Cl^-	$-\sum_{i \neq Cl^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{Cl^-}}{RT}$	0
Na^+	1 mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{Na^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	0 mol/L	$D_{Fe^{2+}}$	$\frac{D_{Fe^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
$FeOH^+$	0 mol/L	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{FeOH^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-5} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{H^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{H_2O}$
OH^-	10^{-9} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{OH^-}}{RT}$	R_{H_2O}
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations	k_f	k_b	K_i	
$H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + OH^-$	10 ⁶ mol/L/s	$\frac{k_{H_2Of}}{K_{H_2O}}$	10 ⁻¹⁴ mol ² /L ²	
$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} FeOH^+ + H^+$	1 000 s ⁻¹	$\frac{k_{Fef}}{K_{Fe}}$	10 ^{-9,5} mol/L	

Tableau II-13 : Simulation de la branche anodique (oxydation du fer en ion ferreux) de la courbe de polarisation du fer.

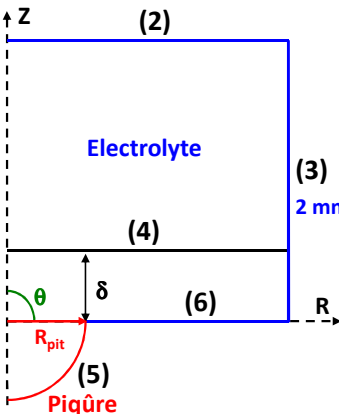
Modèle Pola_Fe				
Expérience simulée	Courbe de polarisation (composante anodique) Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire			
Géométrie	<div><div><div>(1) : axe de révolution selon (z) (2) et (3) : limite de l'électrolyte (4) : limite de la couche de diffusion ($\delta = 500\text{ }\mu\text{m}$) (5) : paroi piqure ($R_{pit} = 50\text{ }\mu\text{m}$ et $\theta = 90^\circ$) (6) : surface isolante</div><div></div></div></div>			
Conditions aux limites				
(2) Isolation électrique	$i = 0$ pour toutes les espèces	(3) Concentrations Potentiel	cf. C_i^0 $\Phi = 0$	
(4) Concentrations Continuité des flux	cf. C_i^0 $n_1.i_1 = -n_2.i_2$			
(5) Densité de courant	loi anodique : $i_{Fe} = 0,1 * i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$ avec $V_m = -0,8$ à $-0,35$ V/ECS			
(6) Isolation électrique	$i = 0$ pour toutes les espèces			
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqure)				
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i \neq \text{Cl}^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{\text{Cl}^-}}{RT}$	0
Na^+	0,1 mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{\text{Na}^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	10^{-6} mol/L	$D_{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
FeOH^+	$3,16.10^{-9}$ mol/L	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{\text{FeOH}^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-7} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{\text{H}^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{\text{H}_2\text{O}}$
OH^-	10^{-7} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{\text{OH}^-}}{RT}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations	k_f	k_b	K_i	
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	10^6 mol/L/s	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}f}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$	10^{-14} mol ² /L ²	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	$1\ 000\text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{\text{Fe}f}}{K_{\text{Fe}}}$	$10^{-9,5}$ mol/L	

Tableau II-14 : Simulation de la branche cathodique (réduction de l'oxygène) de la courbe de polarisation d'un métal en milieu aéré.

Modèle Pola_O ₂				
Expérience simulée	Courbe de polarisation (composante cathodique) Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire			
Géométrie	<div><div><div>(1) : axe de révolution selon (z) (2) et (3) : limite de l'électrolyte (4) : limite de la couche de diffusion ($\delta= 500 \mu\text{m}$) (5) : surface externe ($L_c = 3 \text{ mm}$) (6) : surface isolante</div><div></div></div></div>			
Conditions aux limites				
(2) Concentrations	$C_{O_2} = 0,26\text{mol} / \text{m}^3$	(3) Concentrations Potentiel	cf. C_i^0 et $C_{O_2} = 0,26\text{mol} / \text{m}^3$ $\Phi = 0$	
Concentrations Continuité des flux (4)	cf. C_i^0 $n_1.i_1 = -n_2.i_2$			
(5) Densité de courant	loi cathodique : $i_{O_2} = -i_{O_2}^0 \exp\left(-\frac{\alpha_{O_2} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{O_2} = \frac{i_{O_2}}{F}$ avec $V_m = -0,8$ à $-0,3 \text{ V/ECS}$			
(6) Isolation électrique		$i = 0$ pour toutes les espèces		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piquûre)				
7 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl ⁻	$-\sum_{i \neq \text{Cl}^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{\text{Cl}^-}}{RT}$	0
Na ⁺	0,1 mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{\text{Na}^+}}{RT}$	0
Fe ²⁺	0 mol/L	$D_{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT}$	$-R_{\text{Fe}}$
FeOH ⁺	0 mol/L	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{\text{FeOH}^+}}{RT}$	R_{Fe}
H ⁺	10^{-7} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{\text{H}^+}}{RT}$	$R_{\text{Fe}} + R_{\text{H}_2\text{O}}$
OH ⁻	10^{-7} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{\text{OH}^-}}{RT}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
O ₂	$0,26.10^{-3} \text{ mol/L}$	D_{O_2}	$\frac{D_{O_2}}{RT}$	0
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations		k_f	k_b	K_i
$H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + OH^-$		10^6 mol/L/s	$\frac{k_{H_2Of}}{K_{H_2O}}$	$10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} FeOH^+ + H^+$		$1\,000 \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{Fef}}{K_{Fe}}$	$10^{-9,5} \text{ mol/L}$

Tableau II-15 : Modèle de corrosion galvanique en milieu aéré.

Modèle Galva				
Expérience simulée	Corrosion galvanique entre la surface externe du métal et la piqure Modèle 2D-axisymétrique, stationnaire			
Géométrie	(1) : axe de révolution selon (z) (2) et (3) : limite de l'électrolyte (4) : limite de la couche de diffusion ($\delta = 500 \mu\text{m}$) (5) : paroi piqure ($R_{pit} = 50 \mu\text{m}$ et $\theta = 90^\circ$) (6) : surface externe ($L_c = 3, 5$ ou 7 mm) (7) : surface isolante			
Conditions aux limites				
(2) Concentrations	$C_{O_2} = 0,26 \text{ mol} / \text{m}^3$	(3) Concentrations / Potentiel	cf. C_i^0 et $\Phi = 0$	
Concentrations / Continuité des flux (4)		cf. C_i^0 ; $n_1.i_1 = -n_2.i_2$		
Densité de courant	(5) loi anodique : $i_{Fe} = 0,1 * i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$			$i_{tot} = i_{Fe} + i_{H^+} + i_{O_2}$
	(5) loi cathodique : $i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+} = \frac{i_{H^+}}{F}$			
	(6) loi cathodique : $i_{O_2} = -i_{O_2}^0 \exp\left(-\frac{\alpha_{O_2} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{O_2} = \frac{i_{O_2}}{F}$			
(7) Isolation électrique		$i = 0$ pour toutes les espèces		
Conditions du sous-domaine (électrolyte extérieur + piqure)				
7 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl^-	$-\sum_{i \neq Cl^-} c_i$	D_{Cl^-}	$\frac{D_{Cl^-}}{RT}$	0
Na^+	0,1 mol/L	D_{Na^+}	$\frac{D_{Na^+}}{RT}$	0
Fe^{2+}	10^{-6} mol/L	$D_{Fe^{2+}}$	$\frac{D_{Fe^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe}$
$FeOH^+$	$3,16.10^{-9} \text{ mol/L}$	D_{FeOH^+}	$\frac{D_{FeOH^+}}{RT}$	R_{Fe}
H^+	10^{-7} mol/L	D_{H^+}	$\frac{D_{H^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{H_2O}$
OH^-	10^{-7} mol/L	D_{OH^-}	$\frac{D_{OH^-}}{RT}$	R_{H_2O}
O_2	$0,26.10^{-3} \text{ mol/L}$	D_{O_2}	$\frac{D_{O_2}}{RT}$	0
$\Phi(t_0)$	0			
Réactions homogènes				
Equations		k_f	k_b	K_i
$H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + OH^-$		10^6 mol/L/s	$\frac{k_{H_2Of}}{K_{H_2O}}$	$10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} FeOH^+ + H^+$		$1\,000 \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{Fef}}{K_{Fe}}$	$10^{-9,5} \text{ mol/L}$

84

Tableau II-17 : Constantes et variables utilisées dans les modèles numériques.

Constante/variables	Description	Valeur/unité
C_i	Concentration de l'espèce i	en mol/L
C_{O_2}	Concentration en oxygène dissous	$0,26.10^{-3}$ mol/L à 25°C [91]
pH	$-\log_{10}(C_{H^+})$	
D_{Na^+}	Coefficient de diffusion de Na^+	$1,33.10^{-9}$ m ² /s
D_{Cl^-}	Coefficient de diffusion de Cl^-	$2,03.10^{-9}$ m ² /s
$D_{Fe^{2+}}$	Coefficient de diffusion de Fe^{2+}	$0,71.10^{-9}$ m ² /s
D_{FeOH^+}	Coefficient de diffusion de $FeOH^+$	$0,75.10^{-9}$ m ² /s
D_{H^+}	Coefficient de diffusion de H^+	$9,3.10^{-9}$ m ² /s
D_{OH^-}	Coefficient de diffusion de OH^-	$5,3.10^{-9}$ m ² /s
D_{H_2}	Coefficient de diffusion de H_2	1.10^{-9} m ² /s
$D_{FeCl_{2(s)}}$	Coefficient de diffusion de $FeCl_{2(s)}$	10^{-25} m ² /s
$D_{FeCO_{3(s)}}$	Coefficient de diffusion de $FeCO_{3(s)}$	0 m ² /s
$D_{CO_3^{2-}}$	Coefficient de diffusion de CO_3^{2-}	1.10^{-9} m ² /s
$D_{HCO_3^-}$	Coefficient de diffusion de HCO_3^-	1.10^{-9} m ² /s
$D_{H_2CO_3}$	Coefficient de diffusion de H_2CO_3	1.10^{-9} m ² /s
z_i	Nombre de charge de l'espèce i	
u_i	Mobilité de l'espèce i	s.m ² /mol
Φ	Potentiel électrostatique	en V/ECS
V_m	Potentiel imposé	en V/ECS
F	Constante de Faraday	96485 C/mol
R	Constante des gaz parfaits	8,314 J/K/mol
T	Température	298 K
i_{Fe}^0	Densité de courant d'échange pour l'oxydation du fer pour une loi dépendante de Φ	27.10^{10} A/m ² [90]
$i_{Fe}^{0'}$	Densité de courant d'échange pour l'oxydation du fer pour une loi dépendante de Φ et du pH	$8,54.10^{14}$ A/m ²
i_{pit}^0	Densité de courant d'échange sur électrode lead-in-pencil	$1,2.10^6$ A/m ²
$i_{H^+}^0$	Densité de courant d'échange pour la réduction du proton	2.10^{-7} A.m/mol [90]
$i_{O_2}^0$	Densité de courant d'échange pour la réduction de l'oxygène	94,7 A.m/mol
α_{Fe}	Coefficient de transfert de l'oxydation du fer (mode potentiostatique)	1 [90]
α_{pit}	Paramètre de Tafel de l'oxydation du fer (électrode lead-in-pencil)	0,26

α_{H^+}	Coefficient de transfert de la réduction du proton	0,5 [90]
α_{O_2}	Coefficient de transfert de la réduction de l'oxygène	0,51
K_{Fe}	Constante d'équilibre pour l'hydrolyse de Fe^{2+}	$10^{-9,5}$ mol/L
k_{Fef}	Constante cinétique interfaciale de l'hydrolyse de Fe^{2+} (sens aller)	1000 s^{-1}
K_{H_2O}	Constante d'équilibre pour l'autoprotolyse de H_2O	10^{-14} mol ² /L ²
k_{H_2Of}	Constante cinétique interfaciale de l'autoprotolyse de H_2O (sens aller)	1000 mol/L/s
$k_{sFeCl_{2(s)}}$	Constante de vitesse de la réaction de précipitation de $FeCl_{2(s)}$	0,01
K_{a_1}	Constante d'acidité de H_2CO_3 / HCO_3^-	$10^{-6,4}$ mol/L
K_{a_2}	Constante d'acidité HCO_3^- / CO_3^{2-}	$10^{-10,3}$ mol/L
k_{a_1f}	Constante cinétique interfaciale de H_2CO_3 / HCO_3^- (sens aller)	1000 s^{-1}
k_{a_2f}	Constante cinétique interfaciale HCO_3^- / CO_3^{2-} (sens aller)	1000 s^{-1}
V_{corr}	Vitesse de corrosion	m/s
M_{Fe}	Masse atomique du fer	55,8 g/mol
ρ_{Fe}	Masse volumique du fer	7,8 g/cm ³
$M_{FeCl_{2(s)}}$	Masse atomique de $FeCl_{2(s)}$	126,75 g/mol
$M_{FeCO_{3(s)}}$	Masse atomique de $FeCO_{3(s)}$	115,86 g/mol
$\rho_{FeCl_{2(s)}}$	Masse volumique de $FeCl_{2(s)}$	3,16 g/cm ³
$\rho_{FeCO_{3(s)}}$	Masse volumique de $FeCO_{3(s)}$	3,9 g/cm ³
$K_{sFeCl_{2(s)}}$	Constante de solubilité de $FeCl_{2(s)}$	365
$K_{sFe(OH)_{2(s)}}$	Constante de solubilité de $Fe(OH)_{2(s)}$	$5,75 \times 10^{-16}$
$K_{sFeCO_{3(s)}}$	Constante de solubilité de $FeCO_{3(s)}$	$3,16 \cdot 10^{-11}$
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	500 μm
k_s	Constante de vitesse de la réaction de précipitation de $FeCl_{2(s)}$	100
ε	Coefficient de porosité	

II.2. Caractérisation électrochimique des matériaux et électrodes « modèles » étudiés

La pertinence des simulations dépend également de la rigueur avec laquelle on définit les conditions aux limites. Pour atteindre cet objectif, comme nous le montrerons dans la seconde partie de ce chapitre, il faut réaliser des mesures électrochimiques spécifiques.

Enfin, le degré de confiance que l'on peut porter à ces simulations repose sur la validation expérimentale des données de sortie du modèle. Les mesures électrochimiques réalisées sur un système modèle (électrode type « lead-in-pencil », cf. *Chapitre IV*), pour valider certains aspects du modèle de propagation d'une piqure, seront également présentées dans cette deuxième partie.

II.2.a. Caractérisation de l'acier au carbone P265GH

Les mesures potentiodynamiques ont été réalisées sur un acier au carbone, de nuance P265 GH, proche de celle envisagée pour l'acier du surconteneur. La composition chimique de l'acier figure dans le Tableau II-18. Ses caractéristiques mécaniques sont décrites dans le Tableau II-19.

Tableau II-18 : Compositions chimiques : spécifications selon la norme NF-EN-10028-2 et mesures effectuées sur l'acier P265GH utilisé pour la Qualification du Mode Opératoire de Soudage (QMOS) par la Société Techméta.

Nuance	C	Si	Mn	P (max)	S (max)	Al (total)	N
P265GH selon NF EN 10028-2 (n° de matière : 1,0425)	< 0,20	< 0,40	0,80 à 1,40	0,025	0,015	> 0,020	< 0,012
P265GH du QMOS (par Techméta)	0,116	0,286	1,19	0,012	0,0011	0,040	0,0044

Nuance	Cr	Cu	Mo	Nb	Ni	Ti (max)	V
P265GH selon NF EN 10028-2 (n° de matière : 1,0425)	< 0,30	< 0,30	< 0,08	< 0,020	< 0,30	0,03	< 0,02
P265GH du QMOS (par Techméta)	0,032	0,015	0,007	XX	0,024	0,009	0,001

Tableau II-19: Caractéristiques mécaniques : spécifications selon la norme NF-EN-10028-2 et mesures sur l'acier utilisé P265GH pour la Qualification du Mode Opératoire de Soudage (QMOS) par la Société Techméta.

Nuance		Re _h min (MPa) (1)	R _m (MPa) (2)	A% min (3)
P265GH selon NF EN 10028-2	1.0425	200	400 à 530	22
P265GH du QMOS Techmeta		280	453	40

- (1) Contrainte à la limite élastique après écrouissage.
 (2) Contrainte maximale à la rupture en traction.
 (3) Allongement après la rupture (%).

Le métal a été usiné pour obtenir une électrode cylindrique de 4 mm de diamètre. La surface de métal exposée est de 0,13 cm². L'électrode est ensuite enrobée dans une résine isolante puis tournée de façon à obtenir un diamètre de 1,1 mm. L'électrode est polie au papier émeri jusqu'au grade 4 000 puis sur feutres diamantés jusqu'au grade 1 µm. Entre deux polissages successifs, le métal est plongé dans de l'éthanol et nettoyé au bain à ultrasons. L'électrode est ensuite vissée sur le dispositif tournant EDI101 de Radiometer Analytical et installée dans une cellule classique à trois électrodes constituée :

- d'une électrode de travail (**ET**) : l'électrode tournante en acier doux décrite ci-dessus ;
- d'une électrode de référence (**ER**) au calomel saturé (**ECS**) ;
- d'une contre électrode en platine (**CE**).

Avant chaque acquisition, l'électrode est laissée à son potentiel libre pendant une durée suffisamment courte (1 min) pour ne pas endommager le métal en immersion. Les courbes de voltamétrie linéaires ont été réalisées en maintenant une vitesse de rotation de l'électrode de 3 000 rpm pendant toute la durée de l'acquisition.

Différents milieux ont été étudiés :

- solution aérée de chlorure de sodium à 0,1 M ; pH = 5,5 ; vitesse de balayage de 5 mV/s.
- solution de chlorure de sodium à 0,1 M ; pH de 3,3 à 7,0. Pour chaque essai, afin de maintenir le pH constant, la solution d'électrolyte est tamponnée par un mélange de phosphate de sodium disodique et d'acide citrique (Na_2HPO_4 (0,5 M) + $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, H_2O (0,5 M)). La désaération à l'argon a été maintenue pendant 30 minutes pour une cellule de 200 cm³ environ.

II.2.b. Mesures électrochimiques sur électrodes occluses

Les mesures électrochimiques sur électrodes occluses (ou piqûres artificielles type « lead-in-pencil ») ont été réalisées sur :

- fil de fer (pureté 99,5 %) de 250 µm de diamètre et enrobé dans une gaine en polyester d'épaisseur 0,01 mm, en milieu NaCl 1 M ;
- fil de fer (pureté 99,5 %) de diamètres 50 µm en milieu NaCl 1 M ;
- fil de fer (pureté 99,99 %) de 250 µm diamètre en milieu HCl 1 M ;

II.2.b.i. Micrographie sur électrode de fer 99,5 %

Une attaque au Nital (10 mL de HNO_3 dans 100 mL d'éthanol) a été réalisée sur électrode de fer enrobée de pureté 99,5 %. La micrographie révèle des grains de très petites dimensions, de l'ordre de la dizaine de micromètres (Figure II-2). Il s'agit d'une dimension moyenne effectuée sur quelques grains pris aléatoirement sur une zone de la surface de l'électrode. La révélation de trop peu de grains rend impossible la mesure par les méthodes d'intersection des diamètres (moyennes des mesures faisant le rapport du nombre de grains interceptant un cercle sur le diamètre du cercle) ou de micrographie d'estimation (besoin d'une cinquantaine de grains).

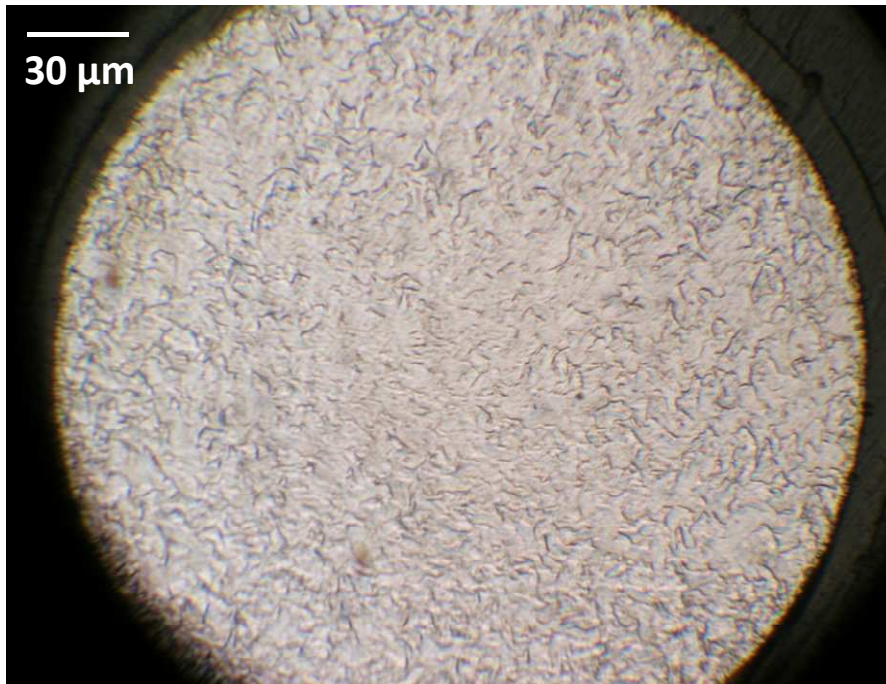


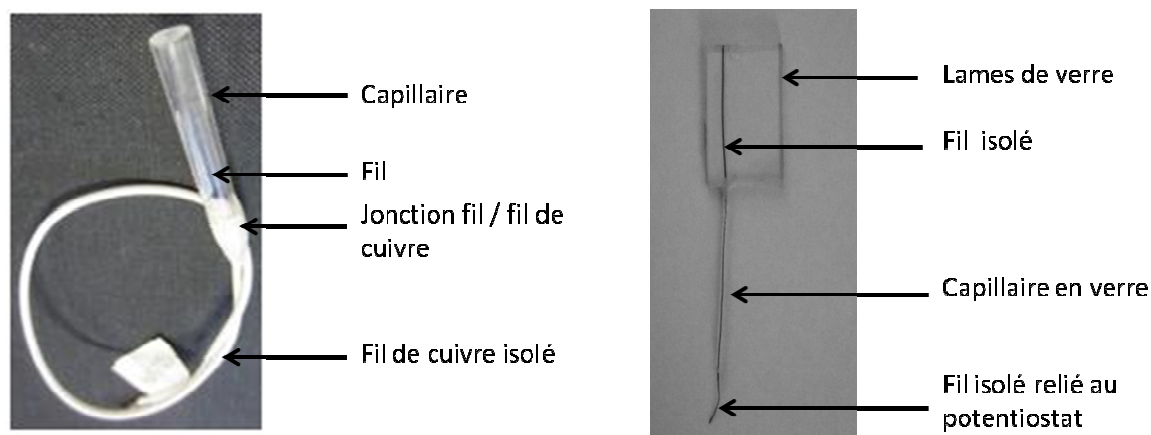
Figure II-2 : Micrographie d'une attaque au Nital sur fil de fer de 250 µm de diamètre (pureté 99,5 %).

II.2.b.ii. Dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques sur les électrodes occluses ont été réalisées avec un montage classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail **ET** (le fil enrobé), une électrode de référence (**ER**) au calomel saturé et une contre-électrode (**CE**) en titane.

En fonction du matériau, différentes méthodes ont été mises en œuvre pour réaliser l'électrode de travail :

- le fil de fer (pureté 99,5 %) de 50 µm de diamètre a été enrobé dans une résine époxy.
- les fils de 250 µm de diamètre (acier inoxydable 304 et fer de pureté 99,9 %) ont été insérés dans un capillaire rempli de résine époxy (Figure II-3(a)) ;
- le fil de fer (pureté 99,5 %) de 250 µm de diamètre, initialement enrobé dans une gaine en polyester, est plaqué entre deux lames de verre maintenues entre elles par de l'Araldite® rapide transparente. Ce dispositif permet une observation du fil *in situ* (Figure II-3 (b)).



(a) Fil enrobé dans un capillaire.

(b) Fil isolé plaqué entre deux lames de verre.

Figure II-3 : Méthodes d'enrobage pour fil métallique de 250 μm de diamètre.

L'électrode est ensuite polie au papier émeri jusqu'au grain 2 500 et placée immédiatement dans une cellule plexiglas contenant une solution de chlorure de sodium 1 M. Le polissage a été ajusté de façon à ce que la surface de métal exposée soit au même niveau que les lames de verre.

L'ensemble de la cellule est polarisé par un potentiostat Solartron 1286 relié à un analyseur de fonction de transfert (FRA) Solartron 1260. Ce dispositif est piloté par les logiciels Corrware® et Zplot®, permettant respectivement de réaliser des mesures par voltamétrie cyclique et Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

L'appareil Solartron 1260 permet d'obtenir les mesures de résistance par SIE. L'amplitude de perturbation est fixée à 50 mV. Lors des mesures de résistance, le courant est enregistré grâce à un enregistreur autonome (Graphtec - midi Logger GL220), avec un intervalle d'échantillonnage de 100 ms. De plus, un oscilloscope est branché en parallèle pour contrôler la qualité des signaux mesurés. Aucun filtre n'a été ajouté au cours des diverses mesures.

La dissolution du fil est contrôlée à l'aide d'une loupe binoculaire. Cette dernière est reliée à un ordinateur pour permettre l'enregistrement des images à partir du logiciel *IC Capture 2.1*.

La Figure II-4 représente l'ensemble de la station de travail pour les mesures électrochimiques sur piqûres occluses décrites dans les deux paragraphes suivants.

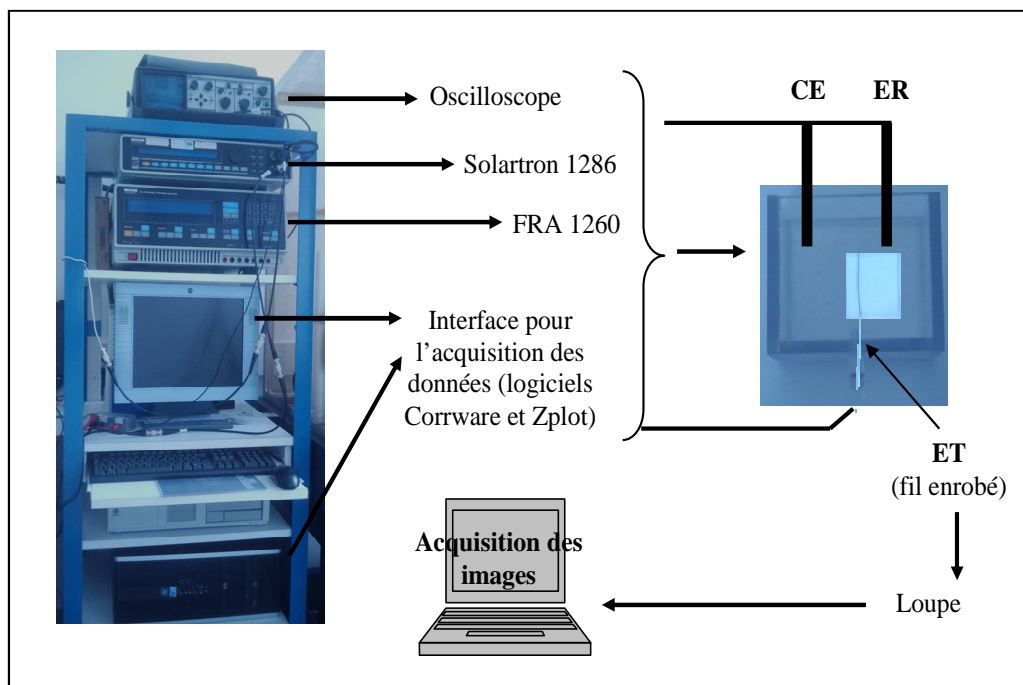


Figure II-4 : Représentation de la station de travail pour les mesures électrochimiques sur électrodes occluses.

II.2.b.iii. Mesures potentiodynamiques en voltamétrie cyclique

La technique de voltamétrie cyclique consiste en la mesure du courant en balayant linéairement, dans le sens de la réduction puis dans le sens de l'oxydation, une certaine plage du potentiel de l'électrode de travail. L'aller-retour en potentiel constitue un cycle. En voltamétrie cyclique à balayages multiples, plusieurs cycles successifs sont exécutés.

Dans ce travail, cette technique a été utilisée sur des électrodes occluses afin de déterminer les conditions d'apparition d'un film salin à la surface du métal et son influence sur le régime de dissolution du métal. L'ensemble de ces phénomènes a été étudié en fonction de la profondeur de la cavité. La cavité est créée par dissolution potentiostatique du métal jusqu'à ce que la profondeur attendue soit atteinte. Une série de cinq cycles est alors réalisée afin de s'assurer de la reproductibilité des profils de courant.

Chaque cycle a été réalisé dans les conditions suivantes :

- balayage en potentiel entre 0,3 V/s et - 0,3 V/s ;
- vitesse de balayage : 10 m/s principalement et 5 m/s occasionnellement.

II.2.b.iv. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique consistant à mesurer la réponse de l'électrode de travail lorsqu'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude $|\Delta E|$ est surimposée à son potentiel. Cette perturbation est donc de la forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation et f est la fréquence. Typiquement, le domaine de fréquence exploré s'étend de 10^{-3} à 10^5 Hz. La réponse du système électrochimique à la perturbation sinusoïdale est un courant sinusoïdal ΔI superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle ϕ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II.2})$$

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.3})$$

En adoptant une notation complexe, on peut écrire Z comme la somme vectorielle d'une partie réelle Z_{Re} et d'une partie imaginaire Z_{Im} :

$$Z = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (\text{II.4})$$

La superposition du spectre expérimental d'impédance à un spectre théorique, basé sur un modèle réactionnel faisant intervenir différentes étapes, permet de proposer un ou des mécanisme(s), mais aussi de déterminer les paramètres cinétiques (constantes de vitesse, coefficients de diffusion...) de chaque étape.

Dans le cas le plus simple, l'interface électrochimique peut être représentée par un circuit électrique équivalent constitué d'une résistance R_t en dérivation avec un condensateur C , tous deux en série avec une seconde résistance R_Ω (Figure II-5 (a)) :

- R_Ω correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Elle est définie à haute fréquence (lorsque ω tend vers l'infini).
- R_t représente la résistance de transfert de charge (composante faradique de l'impédance totale). Cette résistance prend en compte la vitesse du transfert de charge au travers de l'interface. Elle est définie aux basses fréquences (lorsque ω tend vers 0).
- La capacité C représente le condensateur formé par la double couche électrique à la surface de l'électrode. Son impédance est définie par :

$$Z_c(\omega) = -\frac{j}{\omega C} \quad (\text{II.5})$$

Dans le diagramme de Nyquist représenté sur la Figure II-5 (b), la valeur de la pulsation ω au sommet du demi-cercle vaut donc :

$$\omega = \frac{1}{CR_t} \quad (\text{II.6})$$

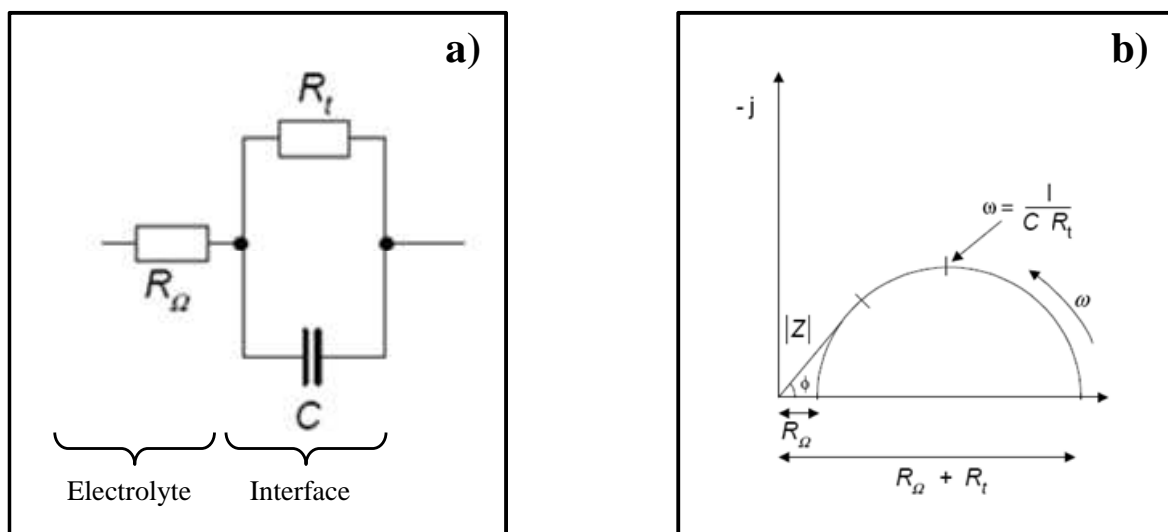


Figure II-5 : (a) Circuit équivalent dit de Randles d'un système de corrosion simple et (b) Impédance du circuit électrique de Randles représentée dans le plan complexe.

Le circuit équivalent représenté sur la Figure II-5 (a) est en réalité trop simplifié pour l'appliquer à la présente étude. Cependant, la résistance en solution de l'électrolyte R_{Ω} peut être exploitée. Grâce à la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons donc mesuré la résistance d'électrolyte et suivi son évolution en fonction de la profondeur de cavité. Cette approche permet d'obtenir indirectement la résistance d'un film salin formé à la surface du métal et d'en déduire les propriétés physiques de ce film.

CHAPITRE III

SIMULATION DE LA PROPAGATION DE LA CORROSION

PAR PIQUES EN REGIME POTENTIOSTATIQUE

CHAPITRE III

SIMULATION DE LA PROPAGATION DE LA CORROSION PAR PIQURES EN REGIME POTENTIOSTATIQUE

Ce chapitre présente les résultats acquis sur la simulation de la propagation d'une piqure. L'objectif est d'identifier les paramètres majeurs qui gouvernent la propagation de la corrosion localisée. La piqure est soumise à un contrôle potentiostatique anodique, ce qui équivaut à une situation dans laquelle la réaction cathodique sur la surface externe n'est jamais limitante. Le régime potentiostatique représente donc les conditions les plus sévères dans lesquelles la piqure est susceptible de se propager.

Ce chapitre débutera par la description générale des modèles (géométrie utilisée, hypothèses, chimie du milieu) utilisés pour les simulations. Ensuite, nous identifierons les facteurs critiques qui peuvent influencer sur la propagation de la corrosion par piqures : le confinement, la précipitation de phases solides et la loi de vitesse d'oxydation considérée.

III.1. Présentation des modèles

Dans cette partie, sont présentés la géométrie, les courbes de polarisation sur lesquelles s'appuient les simulations de la corrosion localisée, ainsi qu'un récapitulatif de l'ensemble des modèles exploités.

III.1.a. Géométrie

La Figure III-1 présente la situation d'une piqûre de corrosion envisagée dans notre étude. On considère que les parois de la piqûre sont actives. L'oxydation du fer et la réduction du proton sont les deux réactions électrochimiques qui s'y produisent. La surface externe est considérée inerte.

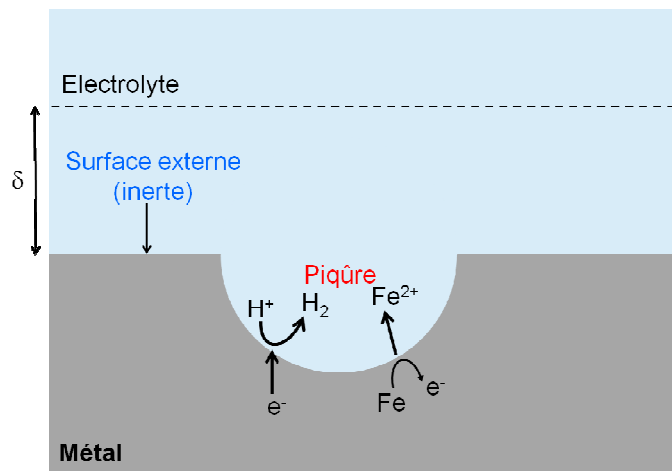


Figure III-1 : Représentation de la situation de piqûre en régime potentiostatique envisagé dans les simulations (δ est l'épaisseur de la couche de diffusion).

La Figure III-2 représente le maillage du milieu électrolytique associé à la situation de corrosion localisée simulée.

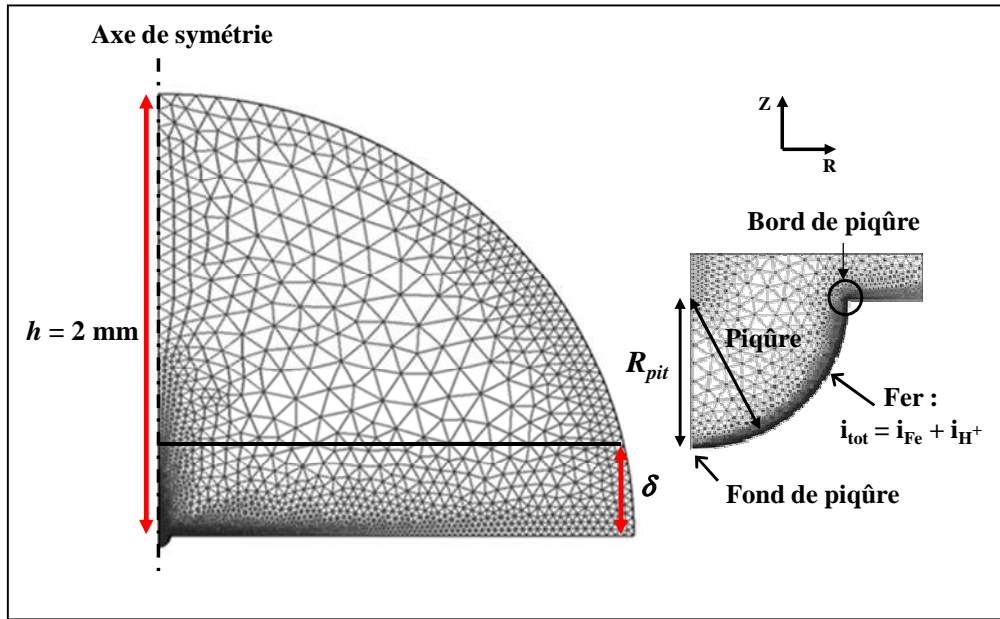


Figure III-2 : Géométrie du modèle de piqûre en régime potentiostatique avec le maillage du domaine, h est l'épaisseur d'électrolyte et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion.

L'électrolyte est une solution de chlorure de sodium 0,1 M. L'étude se fonde sur l'exploitation d'un modèle à deux dimensions (2D-axisymétrique) limité à 6 ou 7 espèces : Cl^- , Na^+ , Fe^{2+} , $FeOH^+$, OH^- et H^+ (et parfois $FeCl_{2(s)}$). C'est le cas le plus simple pour simuler les phénomènes de corrosion si l'on tient compte du transport des espèces dans le sens longitudinal et vertical. Le modèle représente l'évolution d'une piqûre soumise à un régime potentiostatique. Le rayon de piqûre est R_{pit} . L'épaisseur δ de la couche de diffusion est de 500 μm . L'épaisseur h d'électrolyte est de 2 mm. Deux réactions chimiques ont été considérées : l'autoprotolyse de l'eau et l'hydrolyse des cations métalliques.

III.1.b. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation du fer est indispensable à l'élaboration du modèle car elle décrit le comportement électrochimique du métal.

Pour l'oxydation du fer en ion ferreux, la densité de courant anodique utilisée est de la forme générale :

$$i_{Fe} = i_{Fe}^0 C_{H^+}^{n_H} \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (\text{III.1})$$

Pour la réduction du proton, la densité de courant cathodique est de la forme :

$$i_{H^+} = -i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (\text{III.2})$$

Notons que le potentiel $E = V_m - \Phi$ est défini ici comme la différence entre le potentiel du métal V_m et le potentiel électrostatique Φ au proche voisinage de la surface. La désignation des constantes et leur valeur sont présentées dans le Tableau II-20 du *Chapitre II*. Les paramètres cinétiques proviennent des courbes expérimentales de Turnbull [90]. En résolvant analytiquement les expressions des densités de courant, on obtient les courbes de polarisation représentées dans la Figure III-3, pour des pH initiaux de 3, 5 et 7 et pour une loi de vitesse d'oxydation uniquement fonction du potentiel Φ ($n_H = 0$).

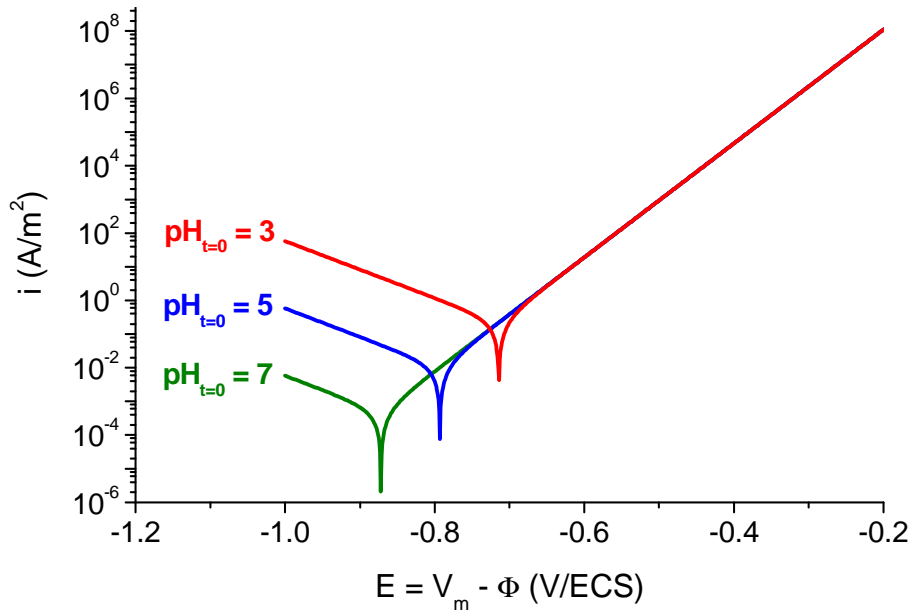


Figure III-3 : Courbes de polarisation calculées analytiquement pour différents pH, pour une électrode de fer pur de 50 μm de rayon ; $[Cl]_0 = 0,1 \text{ M}$, $\delta = 500 \mu\text{m}$ et $n_H = 0$.

En effet, Turnbull considère que la loi de vitesse d'oxydation du fer est indépendante du pH pour des valeurs comprises entre 3 et 8,5 [90]. L'effet de la concentration en chlorure paraît significatif sur le courant anodique pour de fortes concentrations allant jusqu'à 4 M. De nombreuses campagnes d'essais ont été menées dans ce cadre. Néanmoins, les lois cinétiques d'oxydation du fer restent incertaines (*cf.* Tableau I-2 du *Chapitre I*). C'est pourquoi nous évaluerons également l'effet de la loi de vitesse d'oxydation (différentes valeurs de n_H) sur le processus de propagation de la corrosion (*cf.* § III.7).

III.1.c. Récapitulatif des modèles de corrosion par piqûres

Les simulations numériques que l'on retrouve dans ce chapitre sont présentées dans le Tableau III-1. La description mathématique commune à tous les modèles de ce chapitre est détaillée précisément dans le *Chapitre II*. Les conditions étudiées sont présentées du Tableau II-6 au Tableau II-19.

Tableau III-1 : Modèles de propagation de la corrosion d'une piqûre en potentiel imposé.

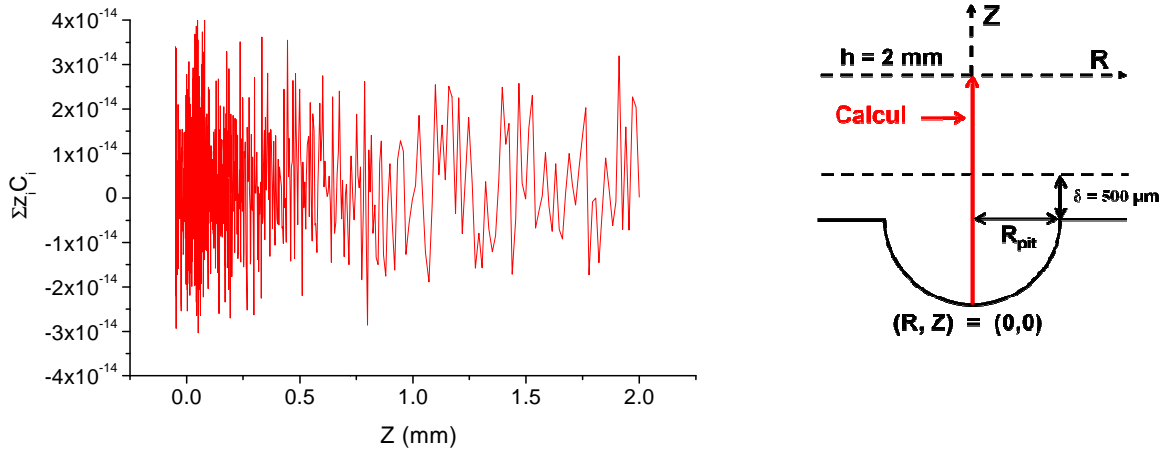
Modèle	Etude (corrosion sous contrôle potentiostatique)	Résolution
<i>Pit</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode	Stationnaire Paramétrique
<i>Pit_MM</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode	Temporelle Maillage mobile
<i>Pit_εDiff_fixe</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode Porosité fixe dans la piqûre	Stationnaire Paramétrique
<i>Pit_εDiff_fixe_MM</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode Porosité fixe dans la piqûre	Temporelle Maillage mobile
<i>Pit_εDiff_variable</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode Porosité variable en fonction du temps et de l'espace	Temporelle
<i>Pit_pHdépendant</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode et du pH	Stationnaire Paramétrique
<i>Pit_pHdépendant_MM</i>	Loi anodique fonction du potentiel d'électrode et du pH	Temporelle Maillage mobile

La résolution stationnaire permet de s'affranchir de la mobilité des frontières d'une part, et des processus de précipitation, d'autre part. Deux types de résolution temporelle (instationnaire) ont été réalisés. Le premier désigne les simulations temporelles pour lesquelles les parois de la piqûre sont fixes. Elles décrivent le processus instationnaire de précipitation de phases solides. Le second désigne les simulations temporelles pour lesquelles les parois de la piqûre sont mobiles. Elles permettent d'évaluer l'endommagement du métal en fonction des conditions initiales.

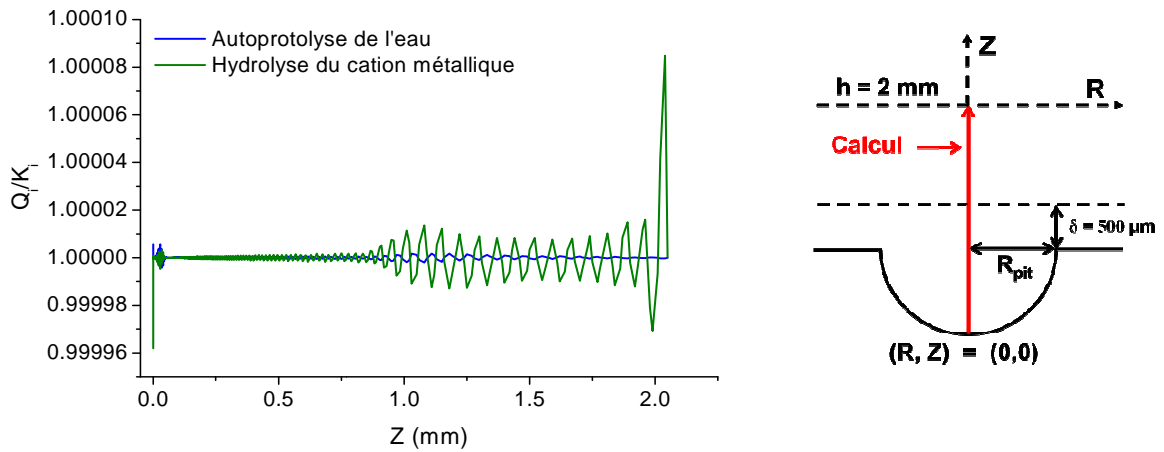
La distribution du potentiel en solution ($V_m - \Phi$), les densités de courant, les concentrations et le pH constituent les principales données de sortie des modèles de piqûre en condition potentiostatique. Leur exploitation passe par une vérification préalable des hypothèses du modèle.

III.2. Vérification des hypothèses

Pour chaque simulation, le respect des conditions d'électroneutralité en solution est systématiquement vérifié (Figure III-4 (a)). Généralement, dans tout le système : $\sum_i z_i C_i \approx 10^{-14}$. Le respect des conditions des équilibres pour l'hydrolyse du cation métallique et pour l'autoprotolyse de l'eau s'effectue en calculant le rapport Q_r / K_i . Q_r est le quotient réactionnel de la réaction considérée et K_i la constante d'équilibre. Un rapport de 1, comme dans les exemples de la Figure III-4 (b) dénote un bon respect de l'équilibre de la réaction considérée.



(a) Ecart à l'électroneutralité dans l'électrolyte.



(b) Rapport Q/K_i pour les réactions d'autoprotolyse de l'eau et d'hydrolyse du cation métallique.

Figure III-4 : Vérification des hypothèses dans l'électrolyte pour une piqûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl]_0 = 0,1 \text{ M}$, $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$, $Z = 0$: fond de la piqûre (modèle Pit).

Après avoir vérifié la validité des deux hypothèses, la réponse du système à la variation de certains paramètres ajustables a été exploitée à partir du modèle le plus simple (piqûre hémisphérique du modèle *Pit*).

III.3. Étude paramétrique préliminaire sur une piqûre hémisphérique

L'objectif principal de cette partie de l'étude est d'identifier les facteurs critiques qui influencent la vitesse d'oxydation du métal en situation de corrosion localisée. Auparavant, nous avons étudié la réponse du système soumis à la variation des seuls paramètres ajustables dans le modèle (les constantes de vitesses k_f restent fixées à 1 000 dans l'hypothèse de réactions instantanées) :

- les concentrations initiales des espèces ioniques (y compris H_3O^+) ;
- le potentiel imposé.

La Figure III-3 illustre l'influence du pH et du potentiel imposé sur la densité de courant pour une loi anodique indépendante du pH. Nous avons alors étudié l'influence de la concentration initiale en chlorure sur la chute ohmique, la densité de courant, la concentration en ion métallique et le pH. La loi de vitesse d'oxydation utilisée n'étant fonction que du potentiel d'électrode ($V_m - \Phi$), c'est exclusivement la distribution de potentiel Φ à l'intérieur de la piqûre qui contrôle la densité de courant anodique (i_{Fe}) et donc la vitesse à laquelle le métal se corrode.

Plus la concentration en chlorure augmente, plus la chute ohmique dans la solution diminue (Figure III-5 (a)). Ainsi, pour une solution diluée en chlorure (10^{-3} M), l'application d'un potentiel de 0,6 V/ECS à la piqûre se traduit par un potentiel d'électrode de - 0,64 V/ECS. La densité de courant i_{Fe} augmente donc également avec la concentration en chlorure (Figure III-5 (b)). Ceci est en accord avec le fait que pour des solutions diluées, les ions chlorure contrôlent la conductivité de la solution.

La concentration en ion métallique suit la même évolution que la densité de courant (Figure III-5 (c)). Les ions Fe^{2+} sont uniquement produits par la réaction d'oxydation du métal. Les protons sont majoritairement créés par la réaction d'hydrolyse des cations métalliques.

Par conséquent, le profil de concentration des ions H^+ présente la même allure que celui des ions Fe^{2+} . On constate alors la diminution du pH reportée dans la Figure III-5 (d).

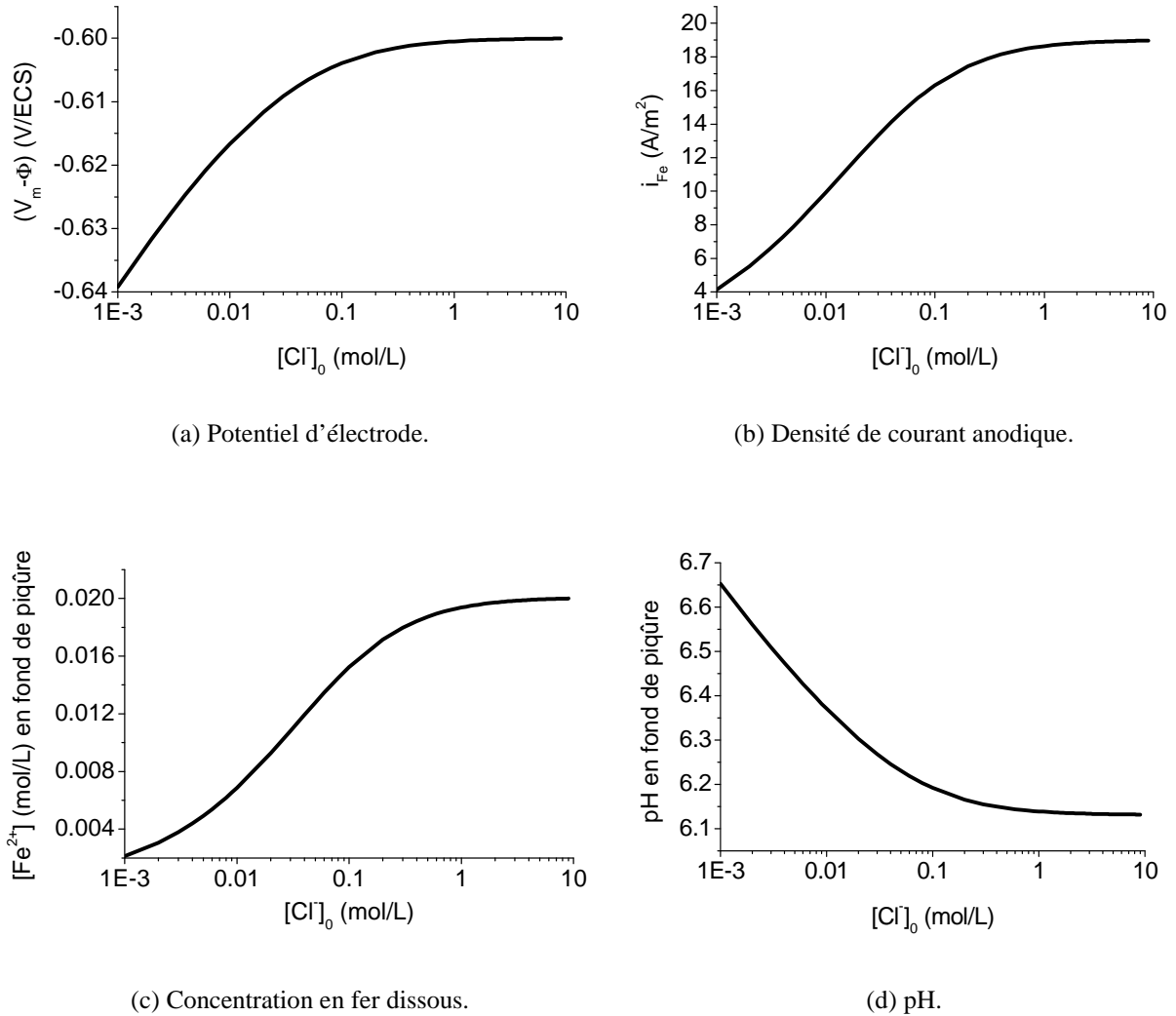


Figure III-5 : Evolution des variables physico-chimiques en fond de piqûre en fonction de $[Cl]_0$ pour une piqûre hémisphérique de $50 \mu m$ de rayon à $V_m = -0,6$ V/ECS, (modèle Pit).

La concentration en chlorure affecte essentiellement la densité de courant pour des valeurs initiales variant de 10^{-3} M à 1 M environ. Pour des concentrations initiales en chlorure trop élevées, les données de sortie sont indépendantes de ce paramètre ajustable. Dans ce chapitre, les modèles ont donc été traités pour une concentration initiale en chlorure comprise entre 10^{-3} M et 1 M environ.

Nous allons à présent décrire plus précisément la chimie du milieu dans cette gamme de concentration, afin de déterminer la distribution globale des espèces et les phases solides susceptibles de se former. Leur influence sur la propagation de la corrosion sera étudiée ultérieurement.

III.4. Description chimique du milieu électrolytique

Cette section présente la chimie globale du milieu électrolytique pour des conditions initiales particulières (modèle *Pit*) :

- une piqûre hémisphérique de $R_{pit} = 50 \mu\text{m}$;
- un potentiel appliqué $V_m = - 0,6$ ou $- 0,3 \text{ V/ECS}$;
- une concentration initiale en chlorure $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$.

Nous exploiterons les profils de concentration et rechercherons les phases en équilibre dans le milieu en fonction de ces conditions.

III.4.a. Profils de concentration

Les profils de concentrations dans la cavité et dans le milieu extérieur (jusqu'à la couche de diffusion $\delta = 500 \mu\text{m}$) ont été tracés pour $V_m = - 0,6 \text{ V/ECS}$ (Figure III-6 (a)) et pour $V_m = - 0,3 \text{ V/ECS}$ (Figure III-6 (b)). Dans les deux cas, on constate une acidification du milieu en fond de piqûre, qui augmente avec la polarisation anodique du métal. Le pH y est minimum et la concentration en chlorure et en ions ferreux maximale.

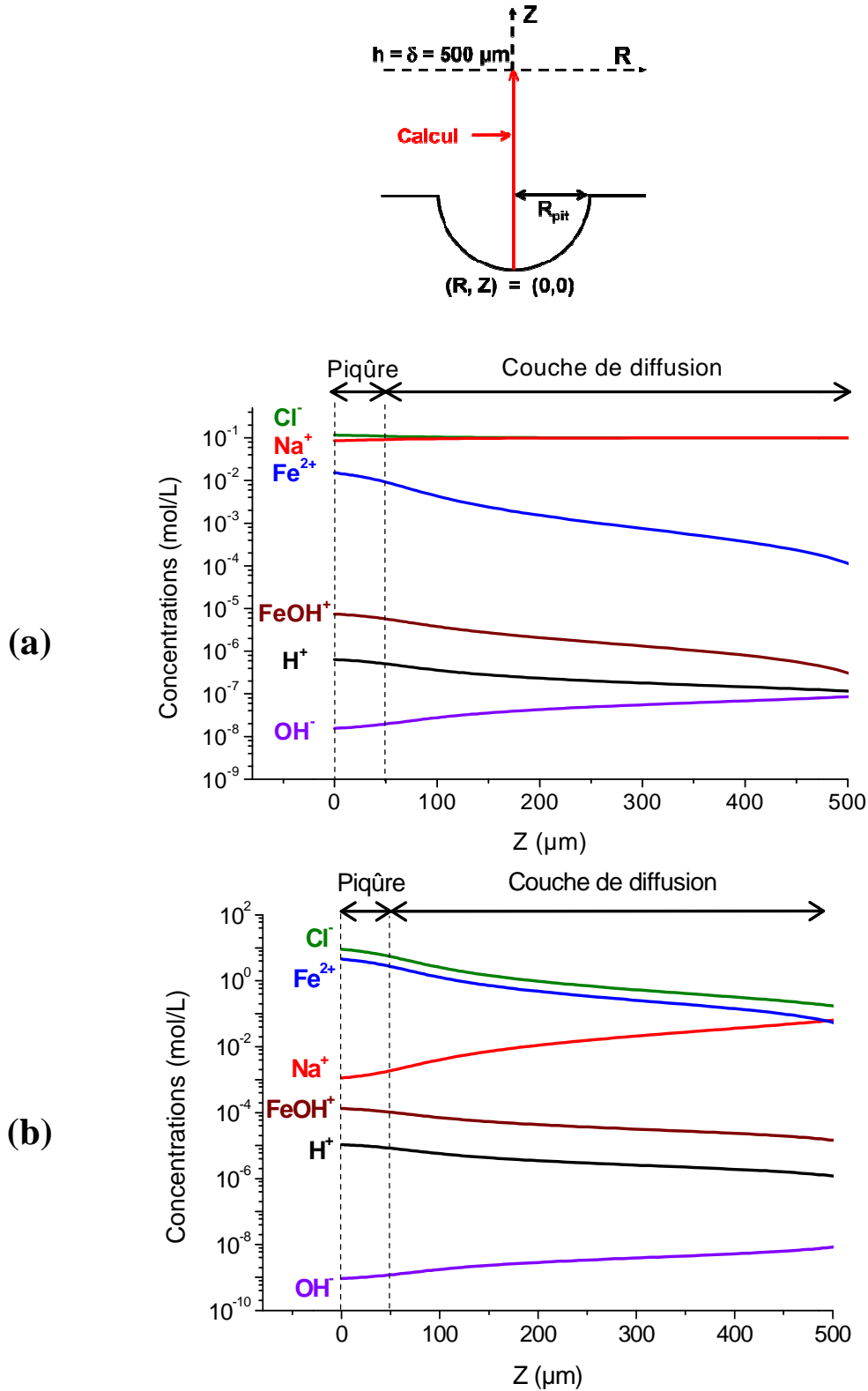


Figure III-6 : Profil de concentration dans le milieu pour une piqûre hémisphérique de $50 \mu m$ de rayon, pour un potentiel imposé de (a) $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$ et (b) $V_m = -0,3 \text{ V/ECS}$; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$, $Z = 0$: fond de la piqûre (modèle Pit).

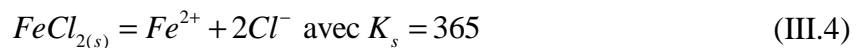
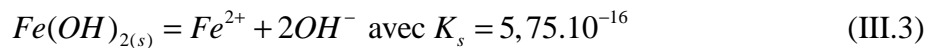
La distribution des concentrations dans le milieu met en évidence une information importante. Pour des potentiels très anodiques, comme $V_m = -0,3$ V/ECS, les concentrations peuvent être trop importantes pour que l'hypothèse des solutions diluées reste applicable. Or, cette hypothèse est fondamentale pour la validité des équations de transport. De plus, les concentrations élevées de certaines espèces suggèrent vraisemblablement la coexistence de phases aqueuses et solides dans le milieu.

Il devient donc nécessaire de caractériser précisément quelles phases sont susceptibles de précipiter, dans quelles conditions, et si elles correspondent à une réalité expérimentale. C'est l'objet de l'étude suivante.

III.4.b. Mise en évidence de la phase $FeCl_{2(s)}$

Dans cette section, il s'agit de rechercher, en régime stationnaire, les phases solides susceptibles de précipiter dans un milieu électrolytique NaCl 0,1 M, en présence d'ions métalliques Fe^{2+} . La méthode consiste, dans une étape de « post-traitement », à déterminer si certaines espèces ioniques sont en quantité suffisante pour pouvoir former un précipité en équilibre dans le milieu (*cf. Chapitre II*). La démarche s'applique à des simulations stationnaires décrites selon le modèle *Pit*, grâce à des études paramétriques. La concentration initiale de l'électrolyte support et la polarisation V_m du matériau ont été les deux paramètres étudiés. La simulation nous donnera un seuil de potentiel au-delà duquel il y a sursaturation dans la solution, pour une certaine concentration initiale $[Cl^-]_0$.

Deux phases solides ont été étudiées en post-traitement : l'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_{2(s)}$ et le chlorure de fer (II) $FeCl_{2(s)}$. Les équilibres retenus pour l'apparition de ces phases en solution, sont :



La valeur du K_s de $FeCl_{2(s)}$ a été calculée en considérant une solubilité de ce sel égale à $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C [90]. On montre ainsi que seule la phase $FeCl_{2(s)}$ est susceptible de se former, pour une valeur seuil de potentiel imposé V_m .

La Figure III-7 illustre l'évolution du domaine de sursaturation dans la piqûre pour des potentiels appliqués proches de $V_m = -0,3$ V/ECS. La concentration initiale en chlorure est de 0,1 M. La phase $FeCl_{2(s)}$ se dépose préférentiellement en fond de piqûre. Ceci s'explique par des concentrations plus importantes en ion métallique et en chlorure dans le fond de la cavité. Dans l'exemple de la Figure III-7, la limite de saturation est atteinte pour $V_m = -0,28$ V/ECS. Plus le potentiel imposé augmente, plus la sursaturation est importante.

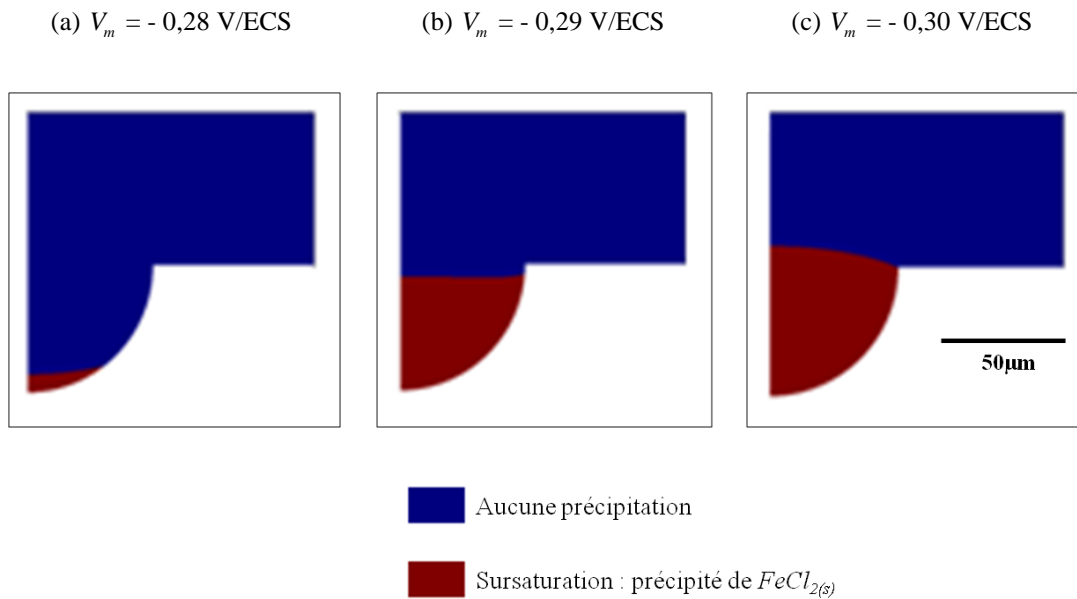


Figure III-7 : Apparition de $FeCl_{2(s)}$ en fond de cavité en fonction du potentiel appliqué pour une piqûre hémisphérique de 50 μ m de rayon et $[Cl^-]_0 = 0,1$ M(modèle Pit).

La formation d'un film salin en fond de piqûre doit se traduire par une chute de potentiel supplémentaire. Les densités de courant d'oxydation devraient donc être plus faibles.

La présence de phases solides dans la cavité pourrait ainsi être un facteur limitant la propagation de la corrosion par piqûres. Nous nous sommes donc attachés à décrire précisément les conditions dans lesquelles apparaît le film salin : valeurs seuils de potentiel appliqué et de la concentration initiale en chlorure qui entraînent la sursaturation du milieu, dans le cas d'une piqûre initialement hémisphérique.

La Figure III-8 représente, pour différentes concentrations initiales en chlorure du milieu, le potentiel V_m à partir duquel l'espèce $FeCl_{2(s)}$ apparaît en fond de piqûre. Ce graphe est très similaire à celui obtenu dans le cadre d'un modèle 1D portant sur la propagation de la corrosion par effet de crevasse [96]. Il révèle que l'augmentation du potentiel appliqué, ainsi que de la concentration initiale en chlorure, favorisent l'apparition de $FeCl_{2(s)}$.

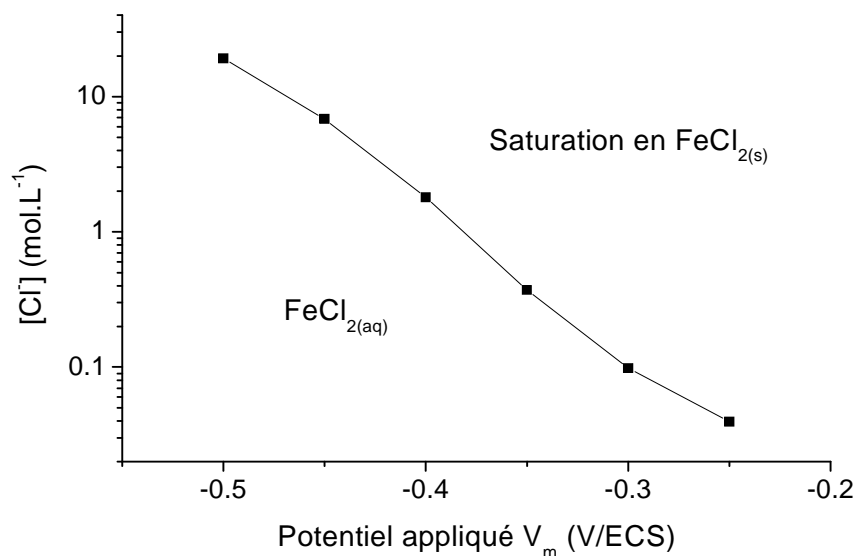


Figure III-8 : Domaine de stabilité de $FeCl_{2(s)}$ dans le milieu en fonction de la concentration initiale en chlorure pour une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon (modèle Pit).

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que le cas d'une piqûre hémisphérique. Cependant, la géométrie du défaut initial est susceptible d'évoluer au cours des différentes phases la propagation. Nous avons donc tenté de prédire l'évolution de la vitesse d'oxydation du métal en fonction du confinement de la cavité.

Le type de confinement de la cavité conditionne le transport des espèces à l'intérieur de la cavité et la stabilité des différentes phases dans le milieu. Nous verrons donc, dans un deuxième temps, l'influence du confinement sur l'apparition des phases solides.

III.5. Influence du confinement sur les processus de propagation de la corrosion localisée

Avant de présenter les résultats issus de l'étude, une description des différentes géométries de confinement utilisées dans les modèles est nécessaire.

III.5.a. Description de la géométrie initiale

Dans cette étude, la géométrie initiale de la piqûre a été modifiée afin de simuler une occlusion plus ou moins importante du milieu électrolytique. La Figure III-9 représente les différentes géométries de piqûre étudiées :

- la piqûre ouverte : $\theta = 135^\circ$ (cas a)) ;
- la piqûre hémisphérique : $\theta = 90^\circ$ (cas b)).
- la piqûre occluse : $\theta = 45^\circ, 30^\circ$ ou 15° (cas c), d) et e) respectivement) ;

L'angle θ caractérise le degré d'occlusion de la piqûre : plus θ est grand, plus la piqûre est ouverte et les échanges avec le milieu extérieur facilités.

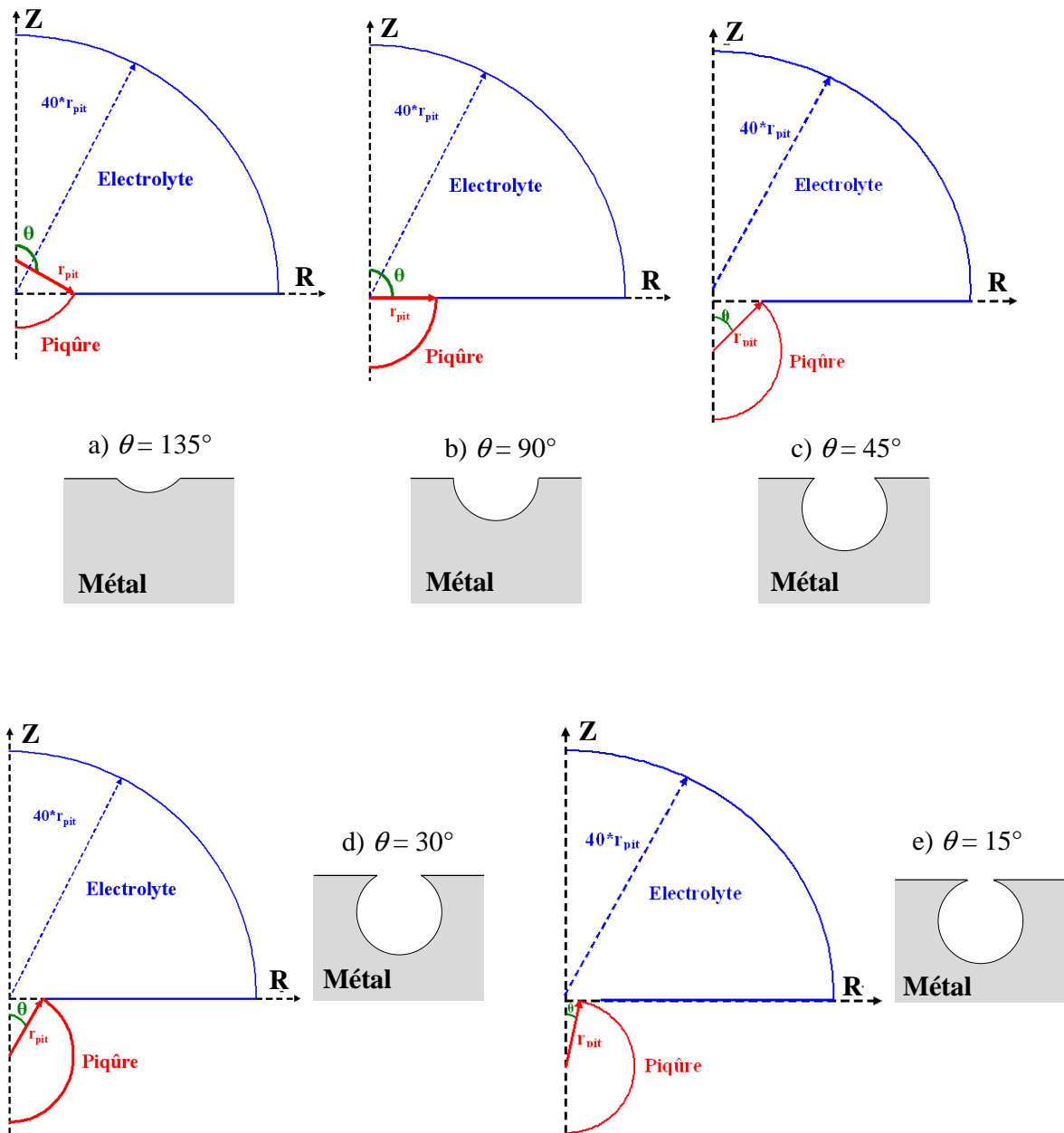


Figure III-9 : Représentation des géométries de piqûre choisies pour les simulations numériques.

Les simulations qui suivent ont été réalisées pour différentes conditions géométriques du défaut initial :

- rayon de piqûre R_{pit} : de $1\ \mu\text{m}$ à $400\ \mu\text{m}$;
- degré d'occlusion θ : de 15° à 135° .

Nous verrons principalement l'influence de la géométrie initiale de la piqûre sur la chute ohmique et les conditions d'apparition des phases solides.

III.5.b. Influence du confinement sur la propagation de la corrosion localisée

Comme la loi de vitesse d'oxydation choisie dans nos simulations est uniquement fonction du potentiel d'électrode ($V_m - \Phi$), c'est la distribution de potentiel Φ dans la solution qui conditionne la vitesse de propagation de la corrosion. Nous nous sommes donc tout d'abord attachés à calculer cette distribution de potentiel. Dans les figures suivantes, nous avons représenté la chute ohmique $\Delta\Phi$ entre le fond de la piqûre (point B, Figure III-10) et le bord de la piqûre (point A, Figure III-10) en fonction de la géométrie du défaut initial. La Figure III-10 montre sa variation pour des piqûres plus ou moins occluses mais de même rayon. La Figure III-11 regroupe les valeurs de chute ohmique à l'intérieur de la cavité pour différentes configurations de confinement, c'est-à-dire en fonction du rayon de piqûre R_{pit} et pour des piqûres plus ou moins occluses. Plus le confinement est important (θ faible), plus la chute ohmique est grande. Pour un degré de confinement identique (θ constant), plus le rayon de piqûre augmente, plus la chute ohmique augmente également.

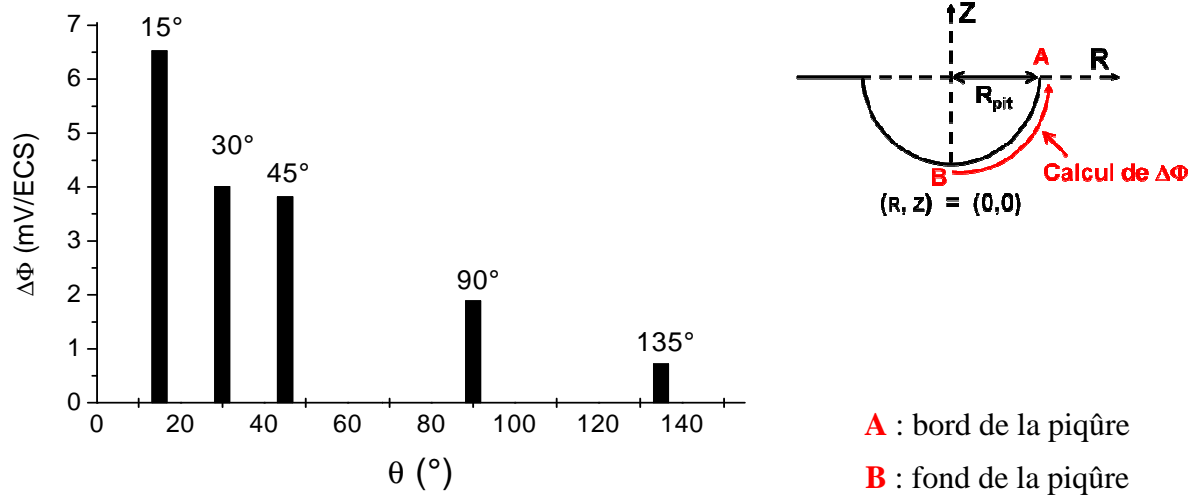


Figure III-10 : Chute ohmique dans la piqûre en fonction de θ , pour une piqûre de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$ (modèle Pit).

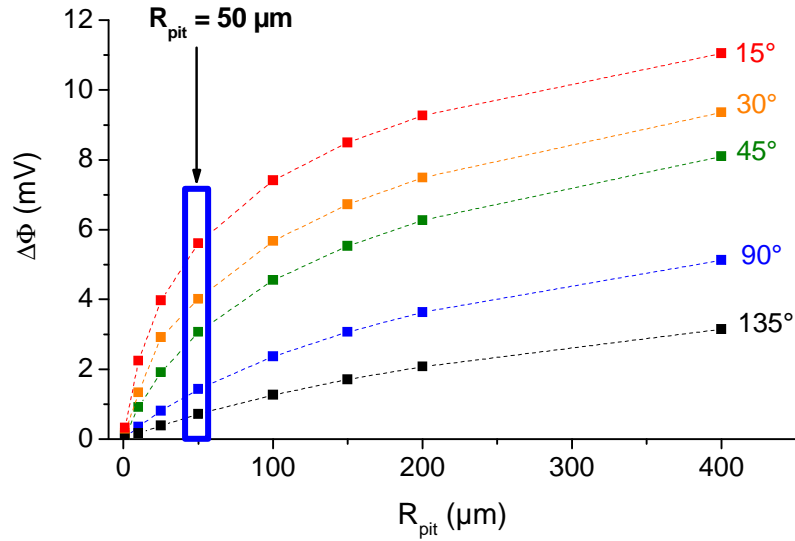


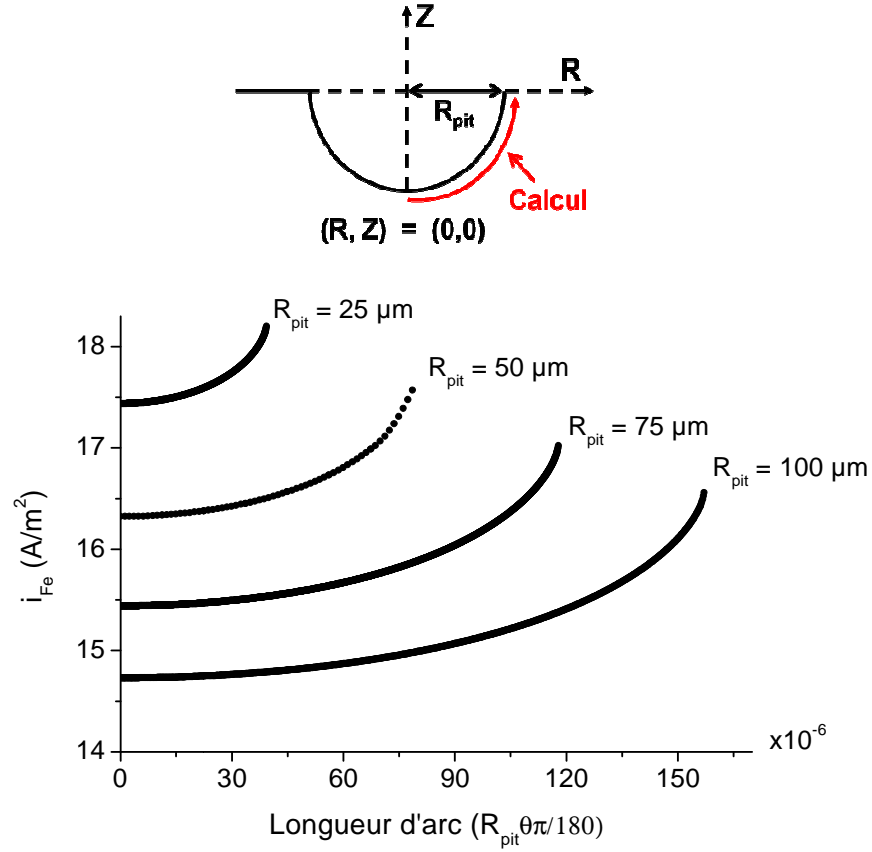
Figure III-11 : Chute ohmique dans la piqûre en fonction de θ et du rayon de piqûre ; $[Cl]_0 = 0,1 M$ et $V_m = -0,6 V/ECS$ (modèle Pit).

Quelle que soit la géométrie, la chute ohmique à l'intérieur de la cavité reste très faible, de quelques millivolts. Globalement, le confinement n'est pas assez important pour avoir des chutes ohmiques aussi grandes que dans le cas d'une crevasse de corrosion pour laquelle on a $L \gg w$ et des chutes ohmiques de l'ordre de la centaine de millivolts (L est la longueur de la crevasse et w l'ouverture) [97].

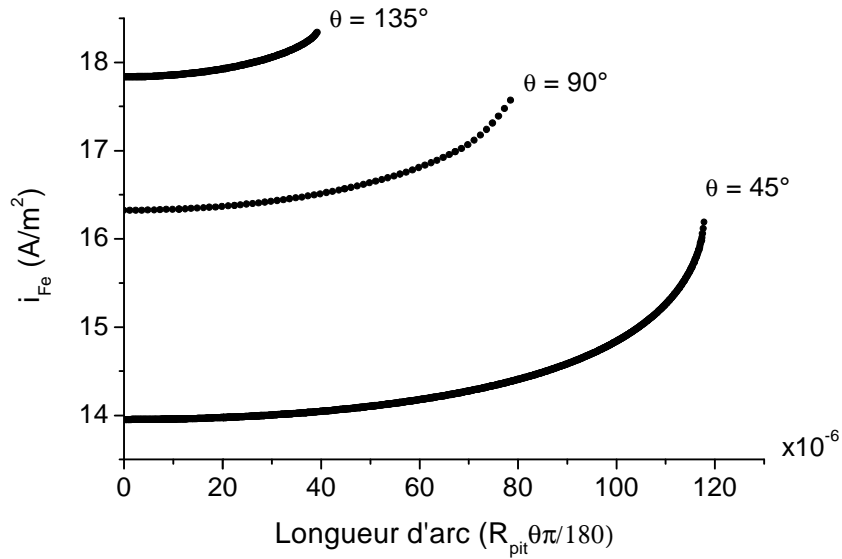
Nous allons voir les conséquences du confinement sur la densité de courant anodique.

Nous avons choisi de représenter les vitesses d'oxydation le long de la paroi de la piqûre (du fond jusqu'au bord de la piqûre), en raison de l'écart de potentiel constaté précédemment. Les profils ont été tracés pour différents rayons de piqûre (Figure III-12 (a)) et pour des piqûres plus ou moins occluses (Figure III-12 (b)).

Dans toutes les configurations géométriques, le courant de dissolution, comme il avait été montré dans les études sur la crevasse [97], est toujours plus fort au bord de la piqûre qu'en fond. D'après la courbe de polarisation de la Figure III-3, ceci est uniquement dû à la chute ohmique dans la cavité. Notons que ces profils de vitesses d'oxydation ne justifient pas les concentrations maximales en ions Fe^{2+} constatées en fond de piqûre (cf. Figure III-6 (a) et Figure III-6 (b)). L'accumulation en ions ferreux en fond de piqûre peut en revanche s'expliquer par une limitation des espèces vers le milieu extérieur.



(a) Densité de courant anodique pour différents rayons de piqûre R_{pit} ($\theta = 90^\circ$).



(b) Densité de courant anodique pour différents angles θ ($R_{pit} = 50 \mu m$).

Figure III-12 : Densité de courant anodique le long de la paroi métallique de la piqûre pour différentes géométries ; $[Cl]_0 = 0,1 M$ et $V_m = -0,6 V/ECS$, $R = 0$: fond de piqûre (modèle Pit).

L'écart de vitesse d'oxydation constaté entre le bord et le fond de la piqûre est d'autant plus important que le rayon de piqûre est élevé (Figure III-12 (a)). La densité de courant d'oxydation i_{Fe} le long de la paroi métallique diminue lorsque le rayon augmente.

De même, plus la piqûre est occluse (Figure III-12 (b)), plus la chute ohmique est importante, ce qui conduit à des écarts de densité de courant anodique entre le fond et le bord de la piqûre de plus en plus importants. La densité de courant anodique i_{Fe} le long de la paroi métallique diminue quand l'ouverture en bouche diminue (θ faible).

Nous avons également tracé les profils de pH. Notons qu'en utilisant une loi anodique indépendante du pH, ce dernier n'influe pas sur les valeurs de densité de courant. Néanmoins, il est intéressant de voir comment il évolue dans la cavité en fonction de la géométrie du défaut initial. La Figure III-13 présente les profils de pH en fond de cavité en fonction de différents rayons de piqûre R_{pit} et degrés d'occlusion θ à $V_m = -0,6$ V/ECS. Dans ces conditions, en fond de cavité, le pH est toujours minimum et les concentrations en Fe^{2+} maximales (cf. Figure III-6 (a) et Figure III-6 (b)). C'est donc principalement la réaction d'hydrolyse qui contrôle le pH dans la piqûre.

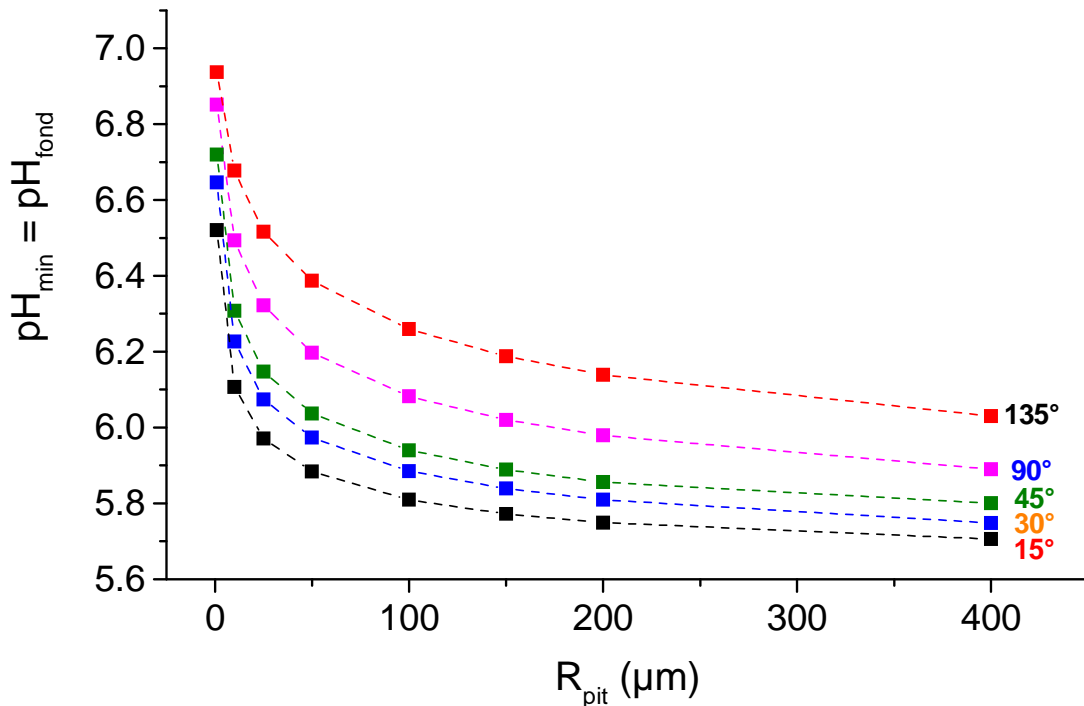


Figure III-13 : pH en fond de cavité pour différents R_{pit} et θ ; $[Cl^-]_0 = 0,1$ M et $V_m = -0,6$ V/ECS (modèle Pit).

Le pH en fond de piqûre diminue :

- quand la piqûre est de plus en plus occluse (θ faible) ;
- quand la piqûre est de plus en plus grande (R_{pit} augmente) ;

Finalement, la diminution du pH en fond est due à l'augmentation du confinement qui limite le transport de protons vers l'extérieur (faible θ).

La Figure III-14 regroupe toutes les valeurs de pH en fond de cavité obtenues en fonction du rayon de piqûre R_{pit} et du degré d'occlusion θ , pour différents potentiels imposés V_m . Plus le potentiel imposé à la piqûre est élevé, plus la densité de courant est importante et plus le pH diminue.

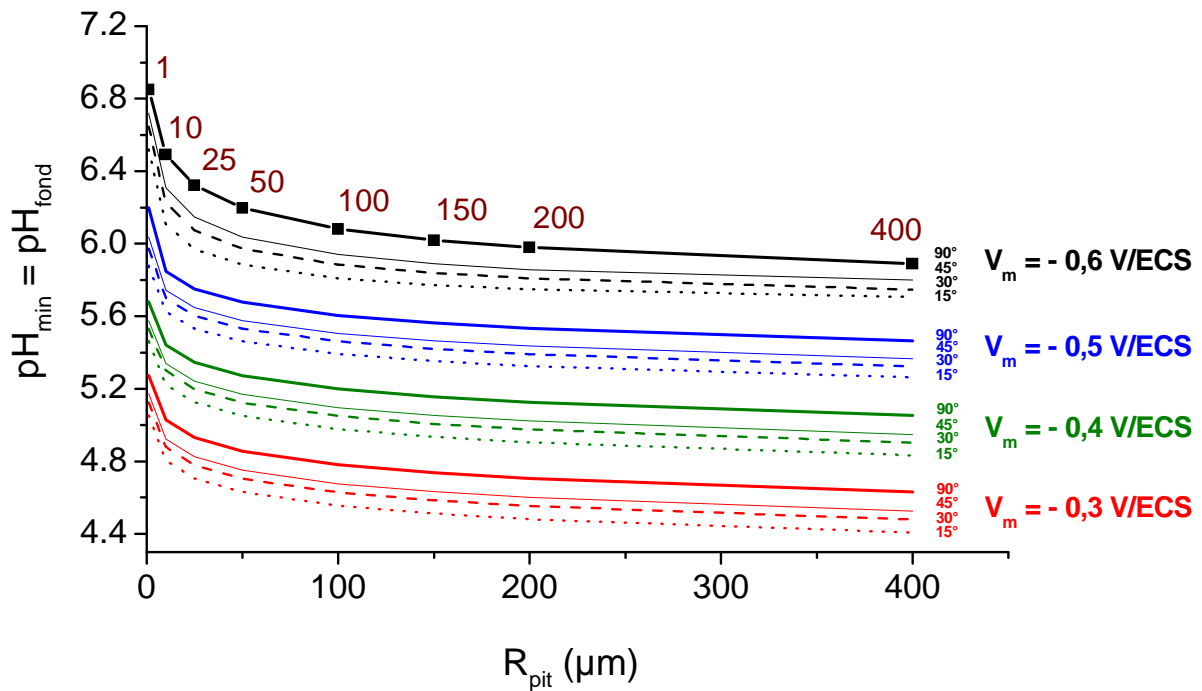


Figure III-14 : pH en fond de piqûre pour différents (R_{pit} , θ , V_m) ; $[Cl]_0 = 0,1 M$
(modèle Pit).

En régime potentiostatique et pour tous les types de confinement, nous avons montré que :

- la densité de courant d'oxydation i_{Fe} est très élevée. Néanmoins, rappelons que ceci est dû au fait que l'on impose un potentiel nettement supérieur au potentiel de corrosion. De plus, aucune limitation du courant anodique, résultant des phénomènes de précipitation à la surface de la piqûre, n'a été prise en compte dans nos simulations stationnaires ;
- la densité de courant d'oxydation i_{Fe} est toujours plus élevée en bord de piqûre qu'au fond de la piqûre. Ceci traduit une tendance à l'évasement ;
- les piqûres dont le confinement est le plus important (R_{pit} grand et θ faible) présente un évasement plus important. Ce sont également les plus « acides ». Cette acidification est cependant sans influence sur i_{Fe} , la loi cinétique retenue étant jusqu'ici indépendante du pH. En revanche, une étude supplémentaire sur l'influence de la loi de dissolution choisie devra être réalisée (cf. § III.7).

La chute ohmique dans la piqûre est le facteur déterminant qui a conduit à son évasement, dans nos simulations. Cependant, elle reste faible. Nous allons donc déterminer les conditions qui favorisent l'augmentation de cette chute ohmique. Or, précédemment (§ I.4.b.i., *Chapitre I*), nous avons vu que la précipitation d'un film salin en fond de piqûre induisait une chute ohmique supplémentaire. Nous avons donc défini précisément dans quelle configuration géométrique du défaut initial, la phase $FeCl_{2(s)}$ serait le plus susceptible de précipiter. C'est pourquoi la suite du chapitre porte sur l'influence du confinement sur l'apparition de la phase $FeCl_{2(s)}$.

III.5.c. Influence du confinement sur l'apparition de $FeCl_{2(s)}$

Précédemment, les profils de concentration dans le milieu (Figure III-6 (a) et Figure III-6 (b)) ont montré que la quantité d'ions Fe^{2+} et Cl^- était toujours plus importante en fond de cavité. Pour des potentiels très anodiques, les concentrations peuvent être assez importantes pour que la phase $FeCl_{2(s)}$ soit en équilibre dans le milieu, et préférentiellement en fond de cavité.

Cette partie décrit plus précisément les conditions pour lesquelles une nouvelle phase solide est susceptible d'apparaître en solution. Comme dans la section III.4.b, il s'agit de rechercher les états stationnaires pour lesquels la limite de solubilité de $FeCl_{2(s)}$ est atteinte, en fonction de paramètres tels que la composition chimique du milieu extérieur et la polarisation V_m du matériau. Cette démarche s'applique à des simulations stationnaires réalisées avec le modèle *Pit*. Précisons que, quelle que soit la géométrie de la piqûre, la limite de solubilité de $FeCl_{2(s)}$ est préférentiellement atteinte en fond de piqûre. Des piqûres de rayons $R_{pit} = 25, 50, 75$ et $100 \mu m$, pour des ouvertures en bouche $\theta = 45^\circ, 90^\circ$ ou 135° ont été étudiées.

La Figure III-15 représente les potentiels imposés V_m à partir duquel un film salin $FeCl_{2(s)}$ précipite en fond de piqûre, pour différentes géométries initiales. A rayon, égal, moins la piqûre est confinée, plus le domaine de sursaturation du milieu est déplacé vers des potentiels anodiques. Pour un degré d'occlusion égal, plus le rayon de piqûre est petit, plus le potentiel à appliquer pour former $FeCl_{2(s)}$ est anodique. En d'autres termes, la précipitation de $FeCl_{2(s)}$ affectera surtout les piqûres occluses (θ faible) et profondes (R_{pit} élevé).

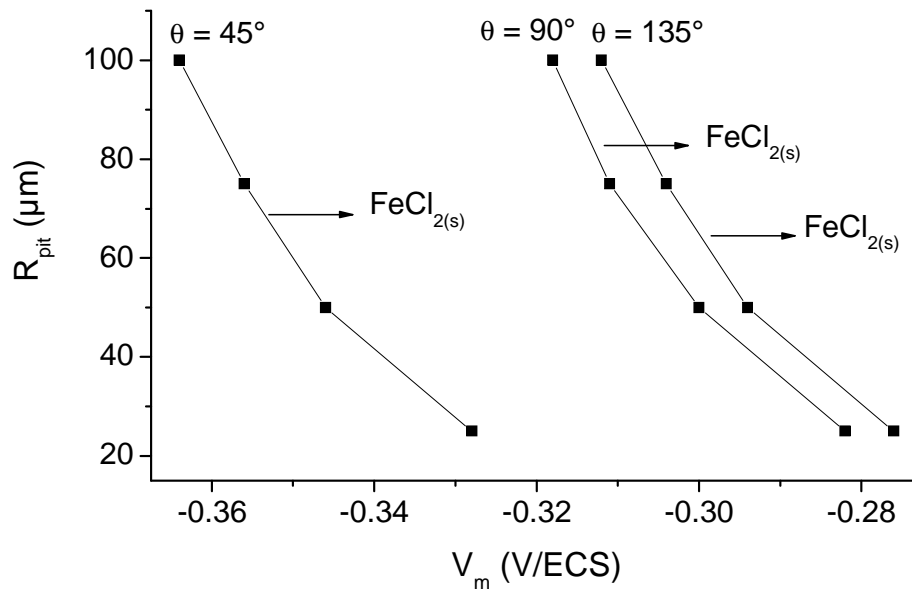


Figure III-15 : Seuils d'apparition de $FeCl_{2(s)}$ dans le milieu en fonction du potentiel appliqué pour différentes géométries initiales de piqûre, $[Cl]_0 = 0,1 M$ (modèle *Pit*).

Au terme de cette étude sur l'influence du confinement, nous avons abouti à une conclusion importante. En régime potentiostatique, pour une loi indépendante du pH, nous avons montré, qu'un confinement important de la cavité (R_{pit} grand et piqûre très occluse), favorisait :

- l'évasement de la piqûre ;
- la précipitation de la phase $FeCl_{2(s)}$ en fond de piqûre.

Avec une loi de vitesse anodique fonction uniquement du potentiel, la plus faible vitesse d'oxydation en fond de piqûre favorise son évasement. Dans ces conditions, les simulations ont révélé la présence probable d'une phase précipitée ($FeCl_{2(s)}$) en fond de piqûre. Afin d'étudier l'influence de cette phase précipitée sur la vitesse d'oxydation, nous avons conçu des modèles permettant de simuler la présence d'une phase solide dans le milieu. Pour en simplifier la résolution, la géométrie choisie est hémisphérique.

III.6. Influence de la précipitation de $FeCl_{2(s)}$

La précipitation de $FeCl_{2(s)}$ dans la piqûre peut elle-même se traduire par une augmentation du confinement de l'électrolyte. Nous avons donc représenté la présence de phases solides en limitant la diffusion. En l'absence de phases précipitées, pour toutes les espèces en solution, les coefficients de diffusion restent de l'ordre de $D_i = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. En présence de phases précipitées dans le milieu, l'expression du coefficient de diffusion apparent devient $D_i' = D_i * \varepsilon$. Le facteur de porosité ε correspond au rapport du volume des pores sur le volume total (cf. *Chapitre II*) :

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_{tot}} \quad (III.5)$$

Dans le modèle, on assimile l'espèce $FeCl_2$ à un solide. L'équation (III.5) devient :

$$\varepsilon = \frac{V_{tot} - V_{FeCl_{2(s)}}}{V_{tot}} \quad (III.6)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{C_{FeCl_{2(s)}} * M_{FeCl_{2(s)}}}{\rho_{FeCl_{2(s)}}} \quad (III.7)$$

$C_{FeCl_{2(s)}}$ correspond à une « concentration locale » en $FeCl_2$, dont le terme de diffusion est négligé. $M_{FeCl_{2(s)}}$ est la masse molaire de $FeCl_{2(s)}$ ($M_{FeCl_{2(s)}} = 126,75 \text{ g.mol}^{-1}$) et $\rho_{FeCl_{2(s)}}$ est la densité de $FeCl_{2(s)}$ ($\rho_{FeCl_{2(s)}} = 3,16 \text{ g.cm}^{-3}$). Finalement, on obtient l'expression :

$$\varepsilon = 1 - C_{FeCl_{2(s)}} * 4,01.10^{-5} \quad (\text{III.8})$$

Deux approches ont été utilisées :

- en fixant la porosité ($\varepsilon = \text{constante}$) : la vitesse de diffusion reste inchangée dans l'électrolyte extérieur. Les coefficients de diffusion sont uniquement affectés par le coefficient ε dans la cavité, car on a vu précédemment que les produits de corrosion se déposaient préférentiellement en fond de piqûre ;
- en faisant varier la porosité ($\varepsilon = f(t)$) : l'étude est instationnaire. La porosité est variable dans le temps et dans l'espace en fonction de la quantité de phase solide présente dans le milieu. Les parois de la piqûre sont fixes.

III.6.a. Porosité fixe

Dans les simulations qui suivent, nous avons représenté la présence d'une phase solide quelconque en limitant la vitesse de diffusion uniquement dans la cavité. Le modèle *Pit* a donc été modifié. Dans le domaine extérieur, la diffusion reste inchangée ($\varepsilon = 1$). Ce type de confinement est présenté dans la Figure III-16. Le coefficient de porosité ε est compris entre 1 et 0,001. Les coefficients de diffusion varient donc de trois ordres de grandeur dans la piqûre. Ces valeurs correspondent aux coefficients de diffusion des ions mesurés dans les milieux argileux, comme l'argile du Callovo-Oxfordien [98]. On peut penser que l'apparition de produits de corrosion dans la piqûre se traduira par des valeurs de porosité du même ordre de grandeur.

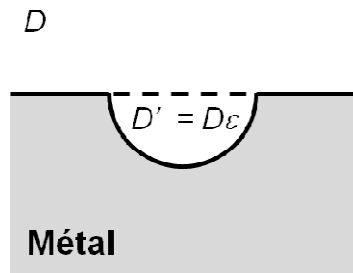


Figure III-16 : Représentation schématique d'une piqûre dans laquelle la diffusion est inférieure à celle du milieu extérieur pour simuler la présence de phase solide dans la cavité.

Les simulations ont été réalisées en régime stationnaire, en considérant les parois de la piqûre fixes, et en régime instationnaire, en remaillant le domaine de la piqûre au cours du temps (parois mobiles).

III.6.a.i. Porosité fixe avec frontières fixes (étude stationnaire)

La Figure III-17 (a) présente l'évolution du potentiel d'électrode au bord et en fond de cavité en fonction du coefficient de porosité. Plus ce coefficient diminue, plus l'écart de potentiel augmente, en raison de l'accroissement de la chute ohmique à l'intérieur de la cavité.

La Figure III-17 (b) présente la densité de courant en bouche et en fond de piqûre, en fonction du coefficient de porosité. La densité de courant en fond de piqûre diminue systématiquement quand ce coefficient diminue. On constate également que l'écart entre la densité de courant en bouche et en fond de piqûre augmente quand la porosité diminue. La densité de courant en fond de piqûre est diminuée de 7 % environ, par rapport à celle en bord de piqûre, pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\varepsilon = 1$). Elle diminue de 89 % environ pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, valeur que l'on peut retrouver dans certaines roches argileuses [56].

Cette étude montre bien que la présence de précipités dans la piqûre limite les flux à l'intérieur, ce qui pourrait avoir un pouvoir bloquant sur la corrosion. La propagation de la piqûre se produirait préférentiellement à la bouche plutôt qu'en fond de piqûre et tendrait vers un évasement de la piqûre au cours du temps.

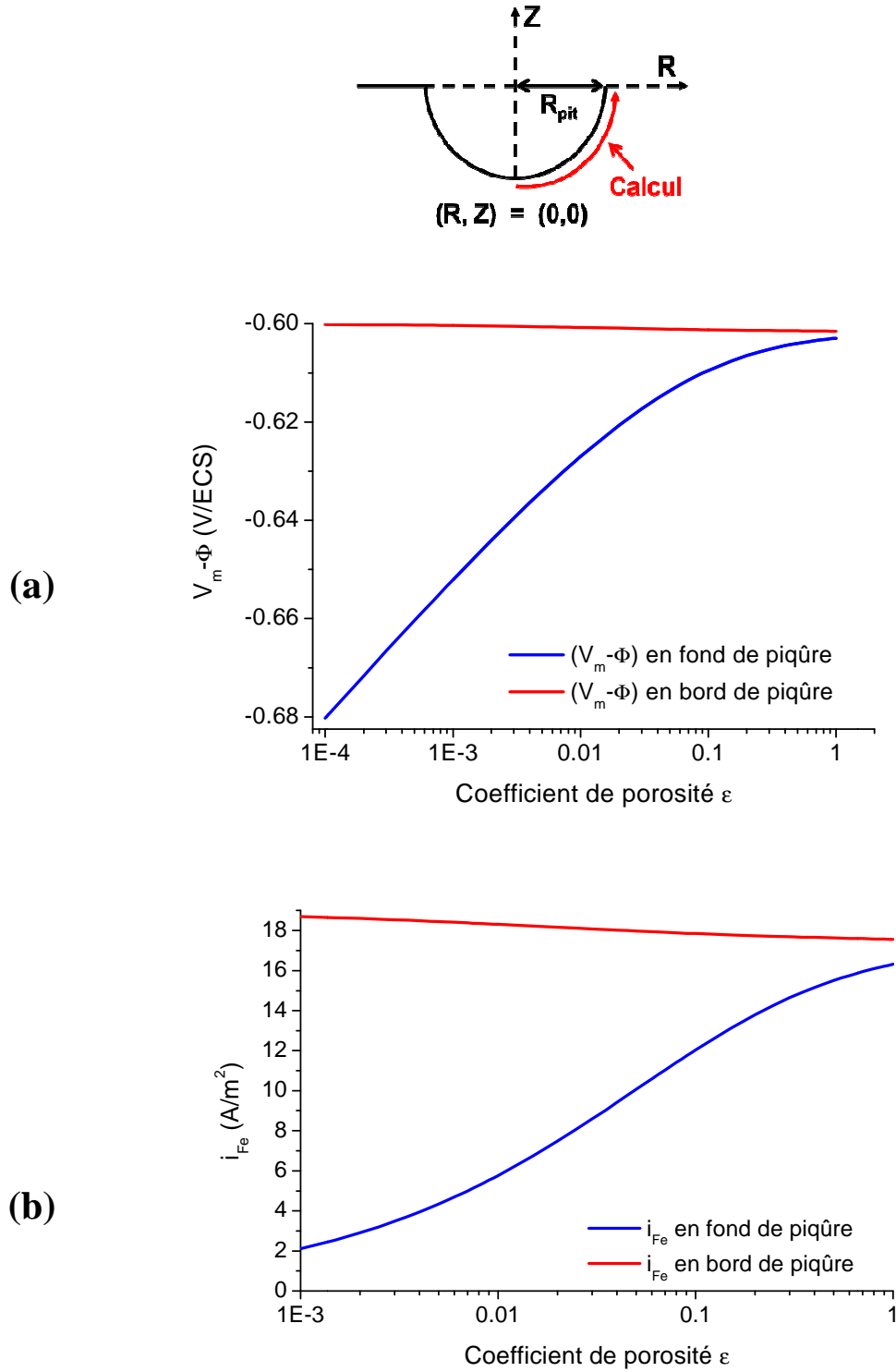


Figure III-17 : Evolution (a) du potentiel d'électrode et (b) de la densité de courant, en fonction du facteur de porosité pour une piqûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$ (modèle Pit_εDiff_fixe).

III.6.a.ii. Porosité fixe avec frontières mobiles (étude temporelle)

La simulation en régime stationnaire, décrite dans la section précédente, a montré que les courants anodiques pouvaient être limités par l'apparition de phases précipitées. Ici, une étude temporelle a été réalisée en introduisant également un coefficient de porosité fixé à 0,1 dans la cavité, pour simuler la présence d'une phase solide (oxyde, produits de corrosion). Le remaillage du domaine est à présent permis, afin de rendre compte du déplacement des frontières actives (fond de piqûre et surface externe). L'évolution morphologique de la piqûre a été comparée à une piqûre sans aucune phase précipitée dans la cavité. Le potentiel appliqué est celui observé dans les conditions de précipitation, c'est-à-dire à $V_m = -0,3$ V/ECS (modèle *Pit_diff_fixe_MM*).

Dans le cas où aucune phase solide n'apparaît dans la cavité, la vitesse de corrosion du métal au bord de la piqûre (Figure III-18 (a), à gauche, tracé noir) est légèrement supérieure à celle en fond de piqûre (Figure III-18 (a), à gauche, tracé rouge). L'évasement constaté (Figure III-18 (a), à droite), certes peu significatif (facteur de piqûration proche de 1) est dû uniquement à la chute ohmique dans la cavité.

En imposant un coefficient de porosité plus faible à l'intérieur de la cavité, afin de représenter la présence d'une phase précipitée, la vitesse de corrosion est beaucoup plus faible en fond (Figure III-18 (b), à gauche, tracé rouge) qu'en bouche (Figure III-18 (b), à gauche, tracé noir) de piqûre. L'évasement de la piqûre est cette fois beaucoup plus important au bout d'un temps identique (Figure III-18 (b), à droite).

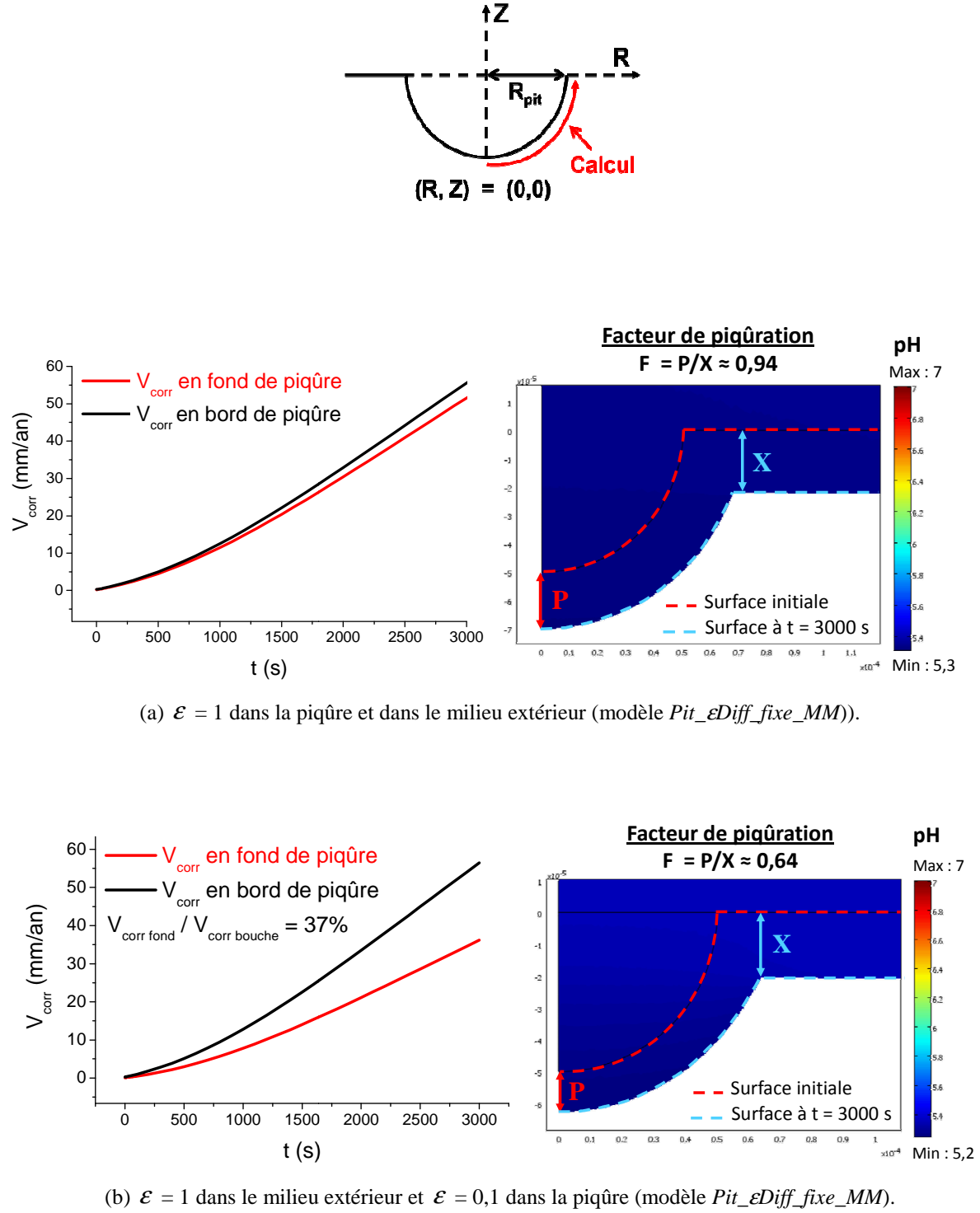


Figure III-18 : Vitesse de corrosion en bord et en fond de piqûre en fonction du temps. La piqûre initiale est hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl]_0 = 10^{-3} \text{ M}$ et $V_m = -0,3 \text{ V/ECS}$.

Les simulations de la présence d'une phase solide ont montré une diminution significative du courant le long des parois de la piqûre :

- **Pour $V_m = - 0,6$ V/ECS (étude stationnaire) :** nous avons obtenu une diminution significative du courant de près de 90 %. Cependant, le calcul des équilibres thermodynamiques démontre que cette diminution n'est toujours pas suffisante pour atteindre la précipitation de la phase $FeCl_{2(s)}$. Une raison à ce résultat peut être que la diminution de la densité de courant entraîne une diminution de la concentration en ions Fe^{2+} . La précipitation n'est donc pas favorisée. Pourtant, la diminution des coefficients de diffusion entraîne une accumulation des espèces ioniques qui devrait provoquer la précipitation. Le résultat ne prend toutefois pas en compte la diminution du volume d'eau résultant de l'abaissement de la porosité ;
- **Pour $V_m = - 0,3$ V/ECS (étude instationnaire avec parois de la piqûre et surface externe mobiles) :** nous avons mis en évidence l'effacement progressif et significatif de la piqûre au cours du temps, en raison d'une vitesse d'endommagement de la surface externe plus importante. La perte de vitesse de corrosion constatée en fond de piqûre, par rapport au bord, est proche de 36 %.

La méthode de résolution ainsi que les modèles présentés admettent plusieurs limitations. La première est qu'il s'agit de résultats qualitatifs, car la qualité du maillage des surfaces au cours du temps n'est pas suffisante. La seconde, est que la vitesse d'oxydation de la surface externe est surestimée, car elle n'est pas limitée cathodiquement (loi de Tafel en régime potentiostatique), à une vitesse constante ($10 \mu\text{m}/\text{an}$ dans le cadre du stockage). Une vitesse constante n'aurait pas permis la libération d'ions Fe^{2+} . Ensuite, la simulation des phases solides par l'intermédiaire d'une porosité fixe ne peut rendre compte que de la présence d'un précipité à un instant donné. Enfin, elle ne prend pas en compte le volume propre de la phase solide à simuler. La prise en compte d'une porosité variable dans une étude temporelle, fonction du volume molaire du solide qui précipite, permettrait de représenter l'évolution électrochimique du milieu. Une étude instationnaire supplémentaire a donc été entreprise.

III.6.b. Porosité variable

Dans ces nouvelles simulations temporelles, on fait intervenir un terme de consommation de Fe^{2+} par la réaction de précipitation de $FeCl_{2(s)}$, dont la vitesse est donnée par la relation suivante :

$$R_{sFeCl_{2(s)}} = k_{sFeCl_{2(s)}} \left(C_{Fe^{2+}} C_{Cl^{-}}^2 - K_{sFeCl_{2(s)}} \right) \quad (III.9)$$

où k_s est la constante de vitesse de la réaction et vaut $10^{-2} \text{ cm}^7/\text{s/mol}$ [90]. K_s est le produit de solubilité $FeCl_{2(s)}$.

Dans le modèle, dès lors que le milieu est sursaturé en $FeCl_{2(s)}$, $R_{sFeCl_{2(s)}} > 0$ et les coefficients de diffusion sont multipliés par un coefficient de porosité ε ($\varepsilon = 1 - C_{FeCl_{2(s)}} * 4,01.10^{-5}$, équation (III.8)). La porosité devient une variable plus réaliste, qui évolue en fonction du temps et de l'espace.

La Figure III-19 présente l'évolution des profils de porosité dans l'ensemble du milieu, depuis le fond de la cavité. Plus la quantité de sels métalliques en fond de cavité est importante, plus la porosité du milieu diminue. Cette diminution rend compte de la formation d'un film salin à l'interface métal/électrolyte. Par ailleurs, on constate que la porosité affecte également l'extérieur de la piqûre, et d'autant plus que le temps augmente. Une interprétation possible est que le film salin formé s'épaissit au cours du temps, couche par couche, avec une compacité croissante à l'approche du métal. Une schématisation du mécanisme simulé est proposée dans l'Annexe A.

Le modèle décrit bien l'atténuation de la densité de courant le long des parois de la cavité en présence de sels métalliques. La distribution de densité de courant anodique en surface de la piqûre est représentée dans le Figure III-20. Au bord de la piqûre, cette densité de courant n'évolue quasiment pas. En revanche, en fond de piqûre, elle est atténuée d'environ 33 % après plus de 4 jours, lorsque le fond de la cavité est entièrement recouvert d'un film salin.

La limite de cette simulation est qu'aucune porosité minimale n'est imposée, ce qui conduit, à terme, à l'arrêt de la corrosion, comme King a pu le constater dans ses modèles [85].

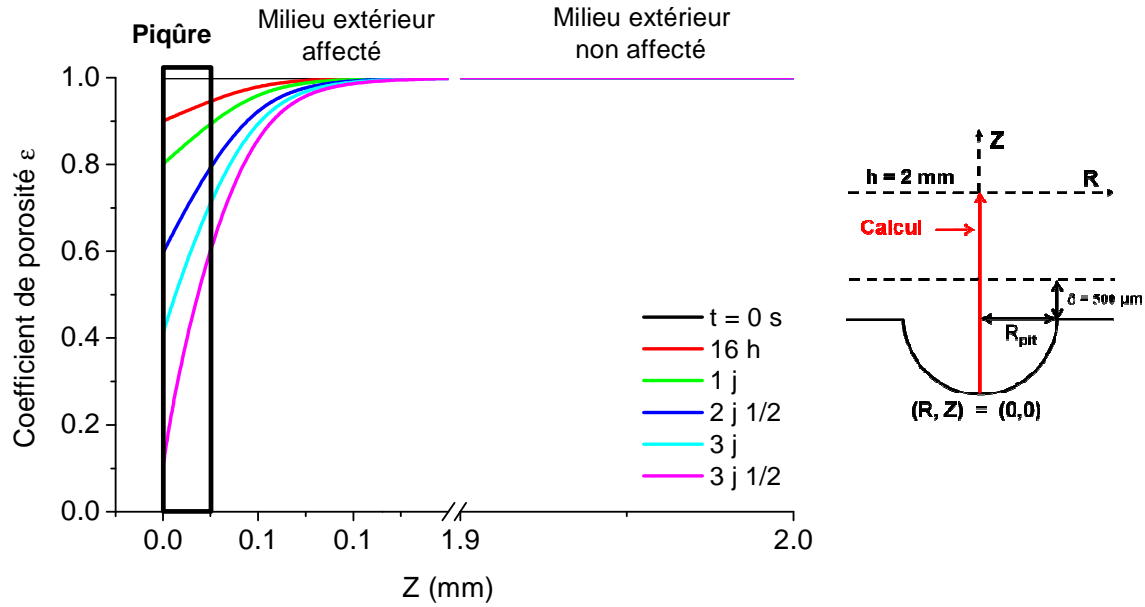


Figure III-19 : Evolution de la porosité du milieu depuis le fond de la piqûre au cours du temps pour une piqûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = -0,2 \text{ V/ECS}$, $Z = 0$: fond de piqûre (modèle_Pit_eDiff_variable).

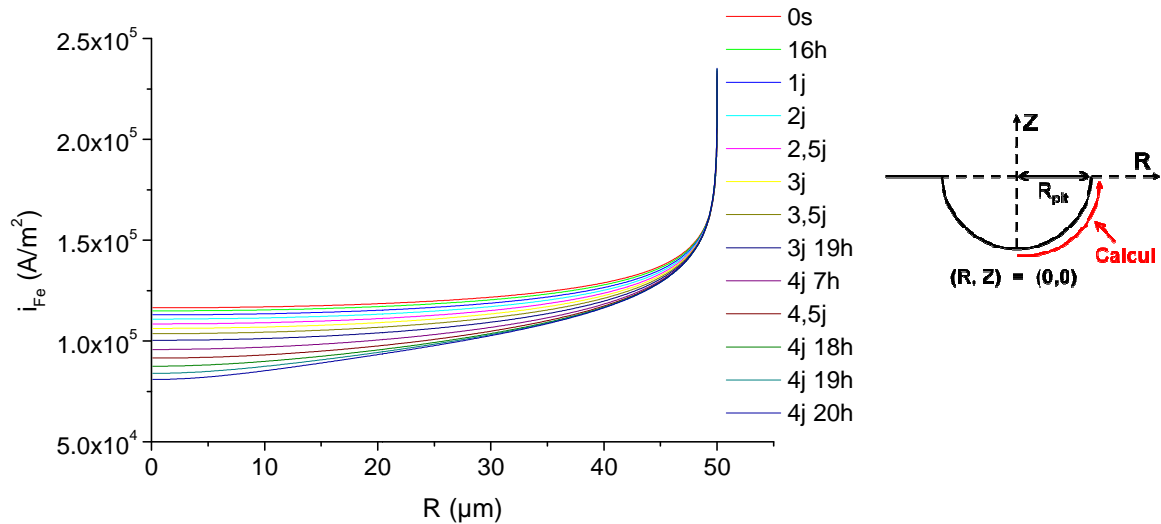


Figure III-20 : Densité de courant anodique le long de la piqûre en fonction de la porosité du milieu au cours du temps pour une piqûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl]_0 = 0,001 \text{ M}$ et $V_m = -0,2 \text{ V/ECS}$, $R = 0$: fond de piqûre (modèle_Pit_eDiff_variable).

Jusqu'à présent, tous les éléments concluaient à un évasement de la piqûre, pour une loi de vitesse d'oxydation du fer uniquement fonction du potentiel d'électrode. Or, dans le cas où cette vitesse est aussi fonction du pH, on peut penser que l'évolution morphologique du défaut sera affectée différemment. C'est le but de l'étude suivante.

III.7. Influence de la loi de vitesse d'oxydation

Cette étude démontre l'influence de la loi de vitesse anodique (dépendante ou indépendante du pH) sur la propagation d'une piqûre de corrosion. Des scénarii d'évolution morphologique de la piqûre seront également proposés pour différentes conditions physico-chimiques (potentiel, concentration initiale en chlorure).

III.7.a. Courbes de polarisation

D'une façon générale, la loi de vitesse d'oxydation du fer que l'on prend comme condition aux limites peut s'exprimer sous la forme :

$$i_{Fe} = i_{Fe}^0 C_H^{n_H} \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

n_H représente un ordre partiel par rapport au proton. Les constantes sont celles utilisées par Turnbull pour un acier doux (*cf* Tableau II-20). Jusqu'à présent, nous avons considéré cet ordre nul. La Figure III-21 représente les courbes de polarisation simulées pour des valeurs de n_H égales à 0 ou 0,5, en considérant un milieu désaéré et des valeurs de pH initial égales à 7 ; 5 ou 3.

Pour des valeurs de n_H comprises entre 0 et 1, la simulation montre l'augmentation du potentiel de corrosion avec la diminution du pH, comme le prévoit la loi de Nernst. Pour les cas particuliers où $n_H = 0$ et $n_H = 0,5$, la diminution de E_{corr} pour deux unités de pH vaut respectivement 80 et 40 mV environ.

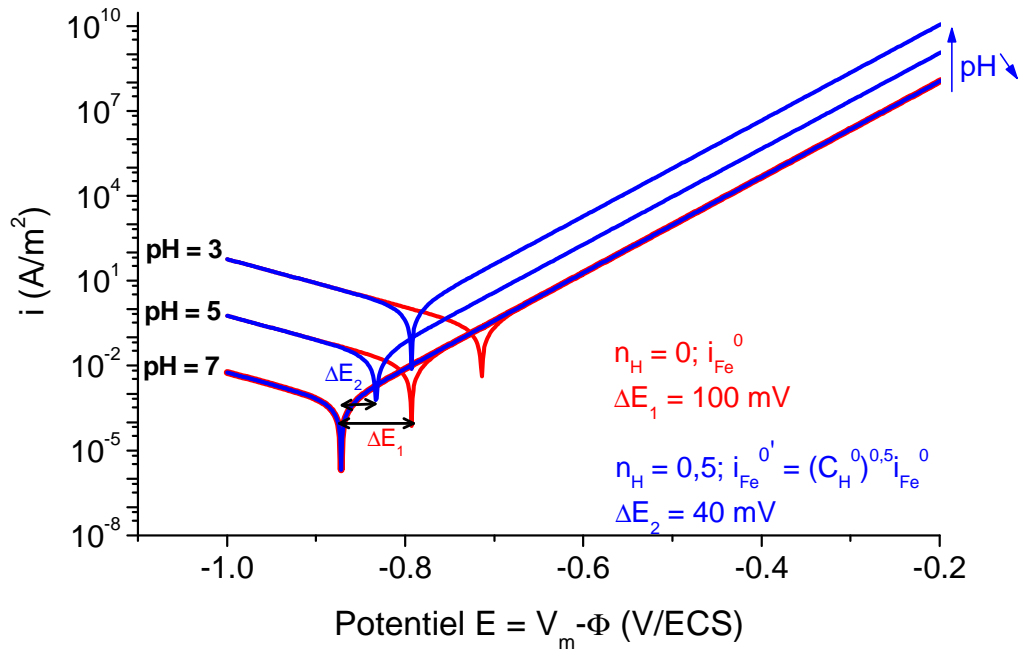


Figure III-21 : Courbes de polarisation obtenues par résolution analytique pour un acier doux de 50 µm de diamètre, en fonction du pH et pour différentes lois de vitesse anodique ($\delta = 500 \mu\text{m}$).

Afin de s'assurer de la validité de ces lois, nous avons tracé les courbes de polarisation sur un acier au carbone (P265GH) pour différents pH, à une concentration en chlorure égale à 0,1 mol/L (Figure III-22). L'acier P265GH possède une composition proche du matériau susceptible de constituer le surconteneur de colis de déchets radioactifs à vie longue. Les courbes pourront ensuite être comparées à celles que nous utilisons dans nos simulations.

La Figure III-22 met en évidence l'augmentation de E_{corr} , obtenu expérimentalement, quand le pH diminue. La branche anodique est quant à elle indépendante du pH, pour les potentiels supérieurs à -0,4 V/ECS. Cependant, plusieurs effets rendent encore incertaines ces courbes. D'une part, une trop grande chute ohmique limite l'exploitation de la branche anodique. D'autre part, les solutions tampons utilisées pourraient être à l'origine de la formation de complexes avec les ions Fe^{2+} .

On peut en revanche raisonner sur l'étude des potentiels de corrosion. On constate que le potentiel de corrosion décroît à raison de 40, 64, 71 mV de pH = 7 à 5,8, de pH = 5,8 à 4,7 et de pH = 4,4 à 3,3 (soit à chaque fois pour une unité de pH environ). La limite basse de ces valeurs (40 mV) correspond à l'écart de potentiel de corrosion obtenu avec la loi de vitesse d'oxydation utilisée jusqu'à présent ($n_H = 0$). Cette observation conforte encore l'hypothèse selon laquelle la vitesse d'oxydation d'un acier doux serait indépendante du pH. Cependant, nous avons voulu déterminer s'il existait des conditions pour lesquelles le phénomène d'évasement n'était pas favorisé. Nous avons donc choisi de retenir un ordre $n_H = 0,5$ par rapport au proton, cas représentatif d'une loi de dissolution dépendante du pH. Cette valeur correspond par ailleurs à certains résultats de la littérature évoqués dans le Tableau I.2 du *Chapitre I*. Les modèles suivants visent à montrer les conséquences du choix de cette nouvelle loi anodique sur la vitesse d'oxydation du métal.

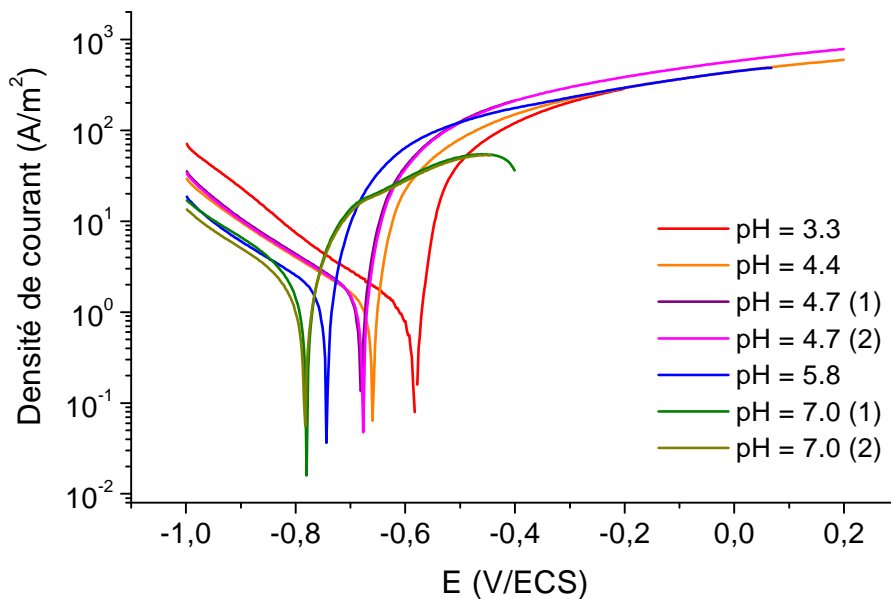


Figure III-22 : Courbes expérimentales de polarisation réalisées sur acier P265GH en solution tampon à base de phosphate de sodium disodique (Na_2HPO_4 0,5 M) et d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, H_2O 0,5 M) désaéré (électrode tournante : 3000 rpm).

III.7.b. Influence de la loi de vitesse d'oxydation en régime stationnaire sur la dissolution

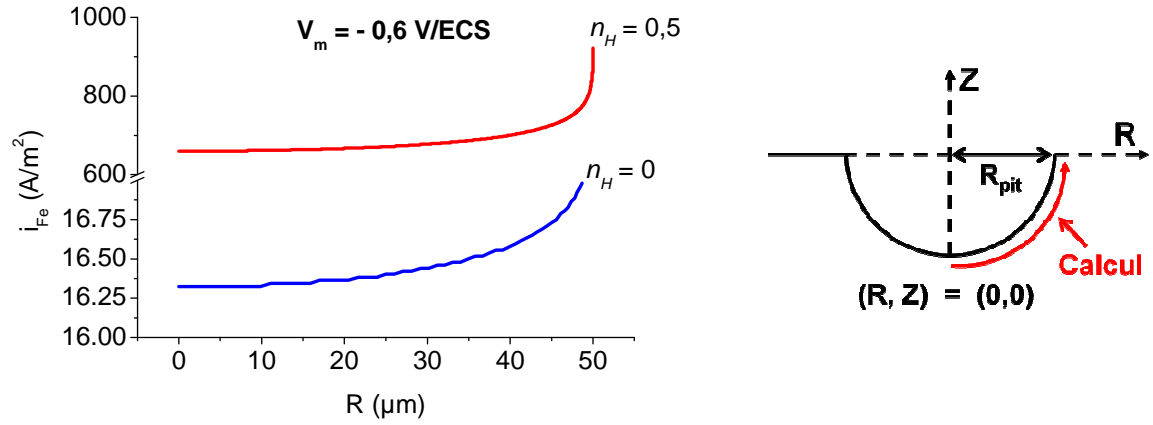
Selon la loi anodique choisie et le potentiel appliqué, on observe un changement dans la distribution de la densité de courant le long de la paroi de la piqûre (Figure III-23).

A potentiel imposé $V_m = - 0,6$ V/ECS

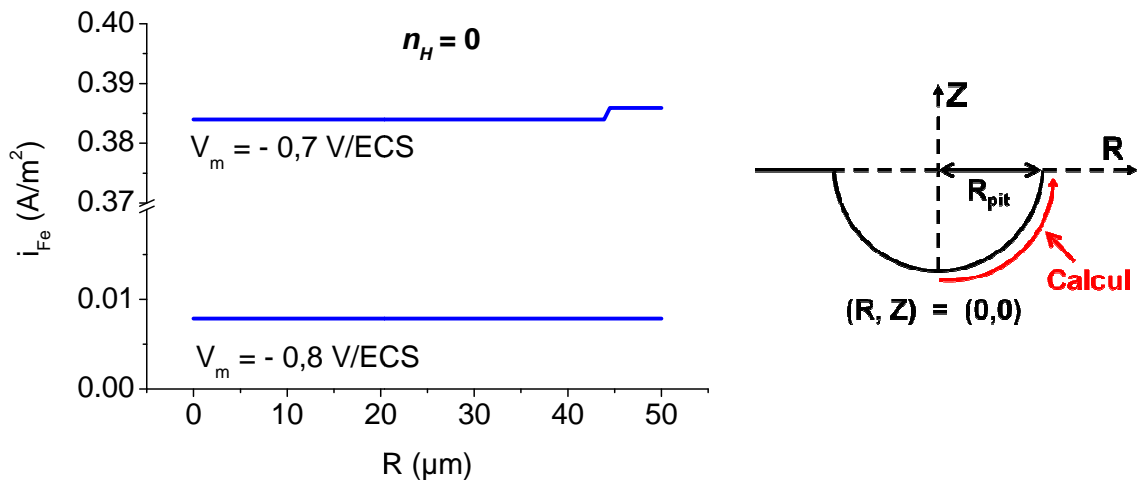
Dans la Figure 23 (a), sont présentées les densités de courant le long de la paroi de la piqûre pour une loi de vitesse d'oxydation dépendante ou indépendante du pH. Malgré des densités de courants très différentes, on constate que, dans les deux cas, la vitesse d'oxydation du métal est plus importante au bord, qu'au fond de la cavité. La piqûre aura donc tendance à s'évaser.

A potentiel imposé $V_m = - 0,7$ V/ECS ou $V_m = - 0,8$ V/ECS

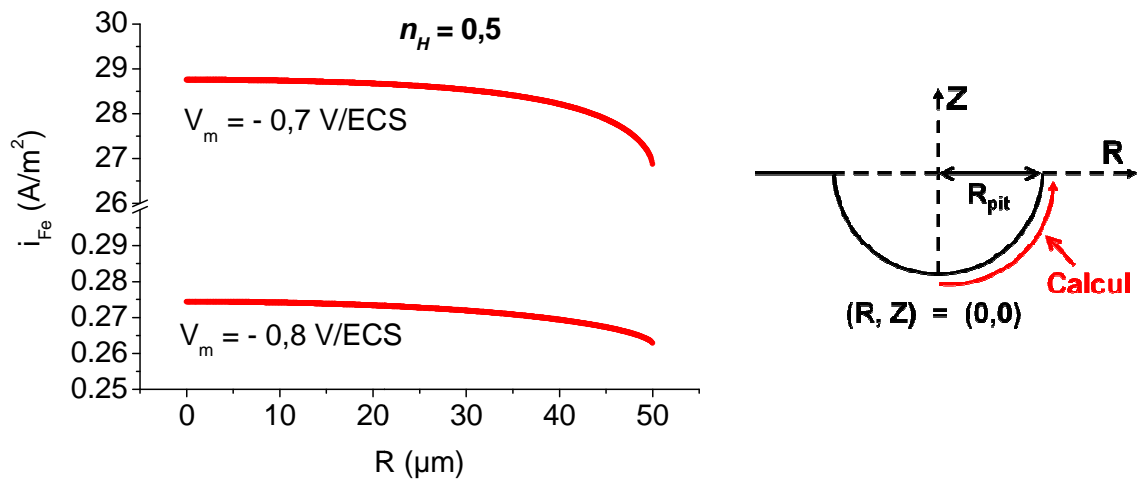
- Avec une loi de vitesse d'oxydation indépendante du pH : pour des potentiels plus cathodiques, la densité de courant est toujours plus importante (variation très faible) en bouche qu'en fond de piqûre (Figure III-23 (b)).
- Avec une loi de vitesse d'oxydation dépendante du pH : pour les mêmes potentiels, on constate en revanche que la densité de courant le long de la paroi de la piqûre est plus importante au fond que sur les bords de la cavité. La piqûre n'aurait plus tendance à s'évaser (Figure III-23 (c)).



(a) : $V_m = -0,6$ V/ECS ; $n_H = 0$ (modèle Pit) et $n_H = 0,5$ (modèle Pit_pHdépendante).



b) $n_H = 0$; $V_m = -0,7$ V/ECS et $V_m = -0,8$ V/ECS (modèle Pit).



(c) $n_H = 0,5$; $V_m = -0,7$ V/ECS et $V_m = -0,8$ V/ECS (modèle Pit_pHdépendante).

Figure III-23 : Densité de courant le long de la paroi métallique d'une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon pour différentes lois de vitesse anodique et potentiels imposés ($[Cl^-]_0 = 0,1$ M).

A partir de ces dernières observations, nous avons voulu vérifier si la tendance à la « perforation » simulée en régime stationnaire, dans le cas d'une loi dépendante de $(V_m - \Phi, \text{pH})$, se confirmait en régime instationnaire.

La dernière section présente donc une comparaison de l'évolution morphologique d'une piqûre dans le cas d'une loi de vitesse anodique dépendante uniquement de $(V_m - \Phi)$ et dans le cas d'une loi de vitesse anodique dépendante de $(V_m - \Phi, \text{pH})$.

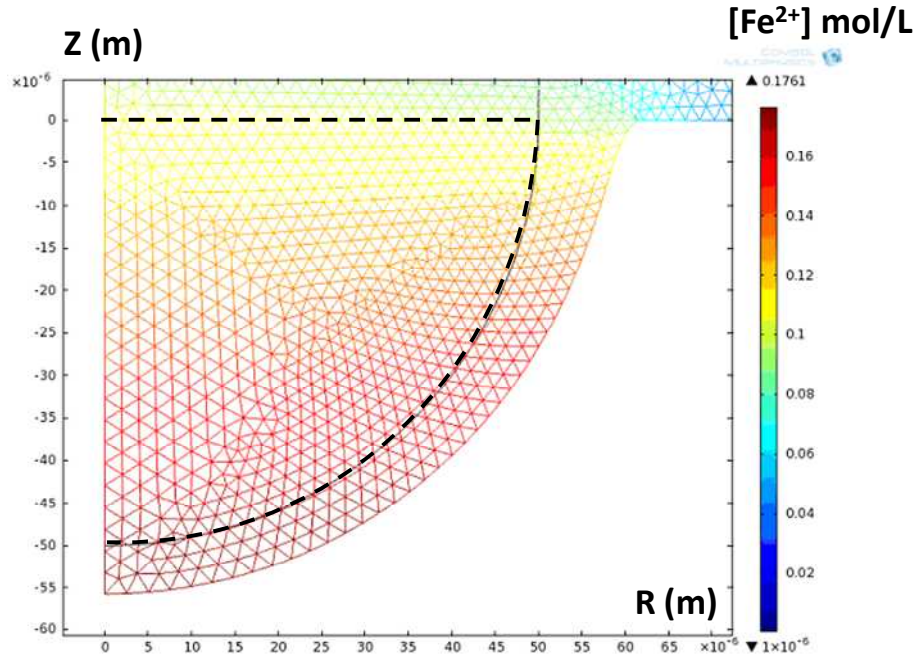
III.7.c. Evolution de la morphologie d'une piqûre en fonction de la loi de vitesse anodique

Les simulations en mode stationnaire ont montré que la distribution de la densité de courant anodique le long de la paroi de la piqûre pouvait être différente selon que la vitesse d'oxydation était dépendante ou non du pH. Nous avons donc simulé l'évolution temporelle de la morphologie de la piqûre afin de confirmer cette différence de comportement. Seule la paroi de la piqûre est active et mobile avec le temps, afin de préserver la qualité du remaillage.

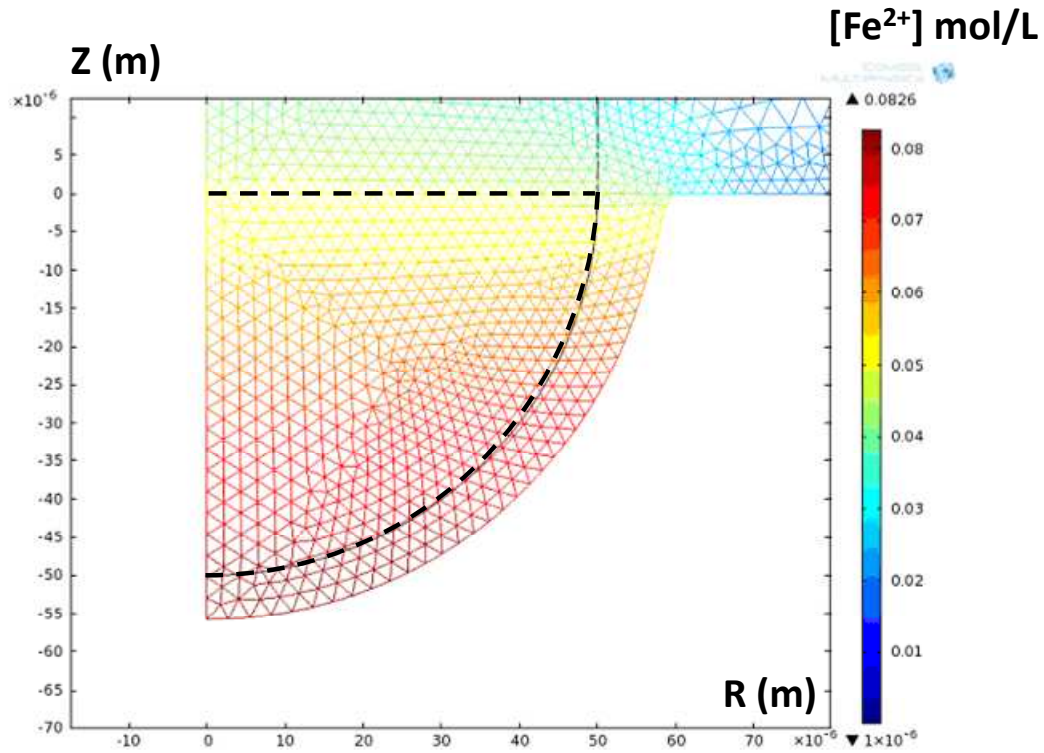
Les simulations présentées ci-après ont été réalisées pour différentes conditions initiales (V_m , $[\text{Cl}^-]_0$, loi de vitesse d'oxydation) en considérant une piqûre initiale hémisphérique de 50 μm de rayon, représentée en pointillés noirs dans les figures suivantes. Deux cas d'études ont été réalisés :

Comparaison 1 : le métal est polarisé à $V_m = -0,3 \text{ V/ECS}$ en milieu $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, dans le cas d'une loi anodique dépendante ou indépendante du pH.

Les évolutions obtenues sont présentées dans la Figure III-24. Les durées simulées sont de 710 s (Figure III-24 (b)) et 370 s (Figure III-24 (a)), respectivement pour une loi anodique dépendante ou non du pH. Dans les deux cas, la piqûre a tendance à s'évaser. La loi de vitesse d'oxydation n'est pas discriminante.



(a) Morphologie d'une piqûre après 370 s pour une loi de vitesse anodique indépendante du pH (modèle *Pit_MM*)



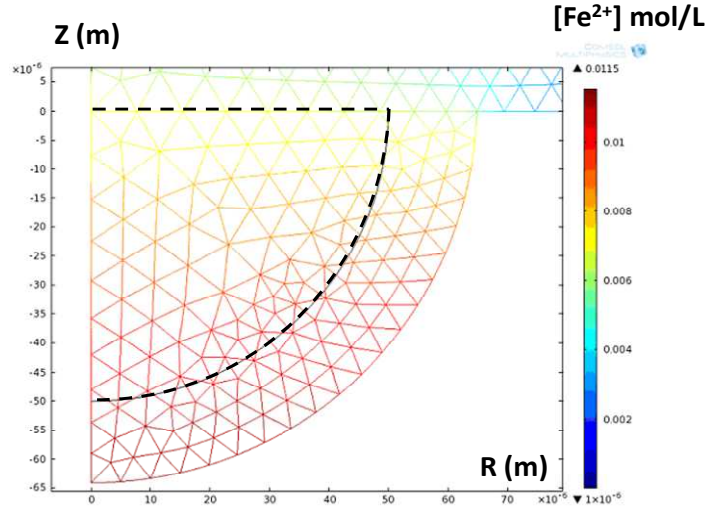
(b) Morphologie d'une piqûre après 710 s, pour une loi de vitesse anodique dépendante du pH (modèle *Pit_pHdépendante_MM*).

Figure III-24 : Evolution morphologique de la paroi métallique d'une piqûre hémisphérique en fonction de la loi de vitesse d'oxydation ($R_{\text{pit}} = 50 \text{ } \mu\text{m}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 10^{-3} \text{ M}$ et $V_m = -0,3 \text{ V/ECS}$).

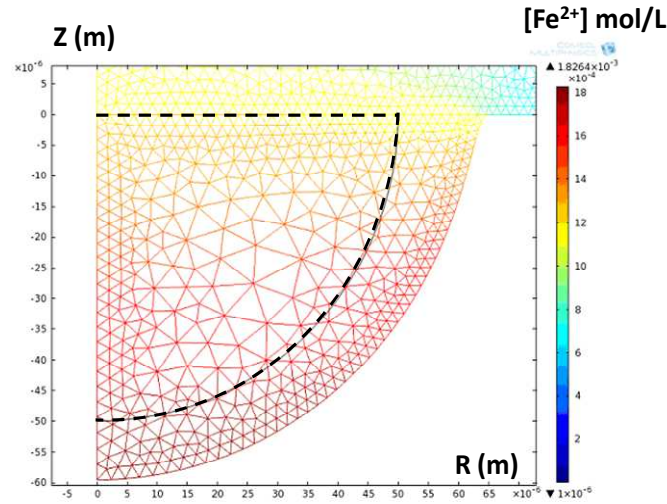
Comparaison 2 : le métal est polarisé à $V_m = - 0,6$ V/ECS dans le cas d'une loi de vitesse anodique dépendante ou indépendante du pH.

Les évolutions obtenues sont présentées dans la Figure III-25.

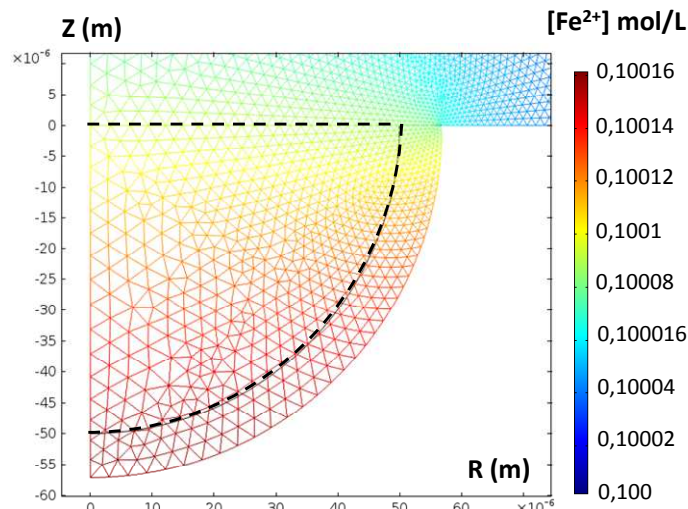
- Avec une loi de vitesse anodique fonction uniquement du potentiel, $[Cl^-]_0 = 0,1$ M : la croissance de la piqûre peut être homothétique (Figure III-25 (a)). Les vitesses d'oxydation au bord et en fond de piqûre sont quasiment identiques en raison d'une chute ohmique très faible dans la piqûre (milieu conducteur).
- Avec une loi de vitesse anodique fonction uniquement du potentiel, $[Cl^-]_0 = 10^{-3}$ M : si la concentration initiale en chlorure est maintenant divisée par 100, la chute ohmique augmente (faible conductivité dans le milieu). La piqûre a donc tendance à s'évaser, traduisant une dissolution plus rapide sur les bords qu'en fond de piqûre. C'est le cas représenté dans la Figure III-25 (b). On constate aussi que la libération d'ions Fe^{2+} est moins importante que dans le cas précédent.
- Avec une loi anodique fonction du potentiel et du pH, $[Cl^-]_0 = 0,1$ M : on constate que la croissance en profondeur de piqûre est favorisée avec une vitesse d'oxydation plus élevée en fond qu'au bord de la piqûre (Figure III-25 (c)).



(a) Morphologie d'une piqûre après $2 \cdot 10^4$ s pour une loi anodique indépendante du pH en milieu NaCl 0,1 M (modèle *Pit_MM*).



(b) Morphologie d'une piqûre après $5 \cdot 10^4$ s pour une loi anodique indépendante du pH en milieu NaCl 10^{-3} M (modèle *Pit_MM*).



(c) Morphologie d'une piqûre après $8,7 \cdot 10^5$ s pour une loi anodique dépendante du pH en milieu NaCl 0,1 M (modèle *Pit_pHdépendante_MM*).

Figure III-25 : Evolution morphologique de la paroi métallique d'une piqûre hémisphérique en fonction de la loi de vitesse d'oxydation ($R_{pit} = 50 \mu m$, et $V_m = -0,6$ V/ECS).

III.7.d. Synthèse sur l'influence de la loi de vitesse d'oxydation

Une loi de vitesse anodique indépendante du pH entraîne systématiquement un évasement de la piqûre :

- pour des milieux de faible conductivité (concentration en chlorure faible) ;
- quel que soit le potentiel imposé ;
- quel que soit le type de résolution de la simulation (stationnaire, instationnaire sans frontières métalliques mobiles, instationnaire avec frontières métalliques mobiles).

En revanche, *une loi de vitesse anodique fonction du potentiel d'électrode et du pH* a montré deux effets :

- quel que soit le milieu, plus le potentiel imposé est cathodique, plus la croissance de la piqûre en profondeur est favorisée. Pour les simulations temporelles avec remaillage, en milieu NaCl 0,1 M, l'endommagement devient plus important en fond de piqûre à partir de - 0,6 V/ECS. Pour les simulations stationnaires en milieu NaCl 0,1 M, cette tendance se manifeste à partir de $V_m = - 0,7$ V/ECS ;
- d'après les morphologies de piqûres obtenues dans les Figure III-24 b) et Figure III-25 c), plus le milieu est conducteur ($[Cl^-]$ augmente), plus le potentiel, à partir duquel la loi de vitesse anodique entraîne une croissance en profondeur, est cathodique.

III.8. Bilan

Les travaux de ce chapitre ont consisté à simuler la propagation d'une piqûre à la surface d'un métal ferreux. Ils nous ont permis déterminer les paramètres influençant la vitesse de corrosion localisée.

Dans un premier temps, la loi de **vitesse d'oxydation était considérée indépendante du pH**. Les simulations ont montré une limitation de la propagation en fond de piqûre, quelle que soit sa géométrie (confinement plus ou moins important).

Effectivement, on observe systématiquement une vitesse d'oxydation plus importante sur les bords de la piqûre qu'en fond de piqûre. Cette différence est essentiellement due à la chute ohmique. Les calculs thermodynamiques post-traitement et la prise en compte de la précipitation dans la simulation, montrent que les phases solides apparaissent préférentiellement en fond de piqûre. Cette précipitation affecte surtout les piqûres les plus occluses. En effet, le confinement du milieu est maintenu, ce qui favorise la stagnation des espèces et la précipitation des espèces les moins solubles. Les phases solides présentes, comme le chlorure de fer $FeCl_{2(s)}$ ont alors pour effet de diminuer la densité de courant en fond de piqûre. De la même façon, un milieu peu conducteur (concentration initiale en chlorure faible) entraîne une augmentation de la chute ohmique dans la piqûre et une densité de courant plus faible en fond. Ces résultats s'inscrivent dans un scénario propice à l'évasement de la piqûre illustré dans la Figure III-26.

Compte tenu des questions relatives à l'écriture de la loi décrivant la cinétique d'oxydation du métal, nous avons également considéré une loi de **vitesse d'oxydation fonction conjointement du potentiel et du pH**. Dans ce cas, il existe des conditions particulières pour lesquelles la consommation du métal est plus rapide en fond que sur les bords de la piqûre (Scénario (2) Figure III-27). Cette situation concerne une gamme très restreinte de potentiels imposés V_m très cathodiques, et caractéristiques des milieux désaérés.

Des améliorations sont nécessaires pour renforcer le degré de confiance des modèles. Le remaillage du domaine, afin de suivre l'évolution d'une piqûre à plus long terme, ne sera possible qu'avec une évolution des performances de l'outil numérique. Nos modèles sont par ailleurs limités par l'impossibilité de représenter des phases solides dans le milieu. La modification de la porosité du milieu a donc été l'alternative pour rendre compte de la diminution de la vitesse d'oxydation. Cependant, on ignore si cette diminution est réaliste. La mise en place d'expériences sur électrodes occluses peut nous renseigner sur ce point. En effet, ce type d'électrode, appelée « lead-in-pencil », est connu pour simuler les processus de corrosion localisé pour un défaut de géométrie contrôlée. Des mesures électrochimiques permettront une comparaison expérimentale du comportement du métal en milieu confiné. Elles font l'objet de l'étude suivante.

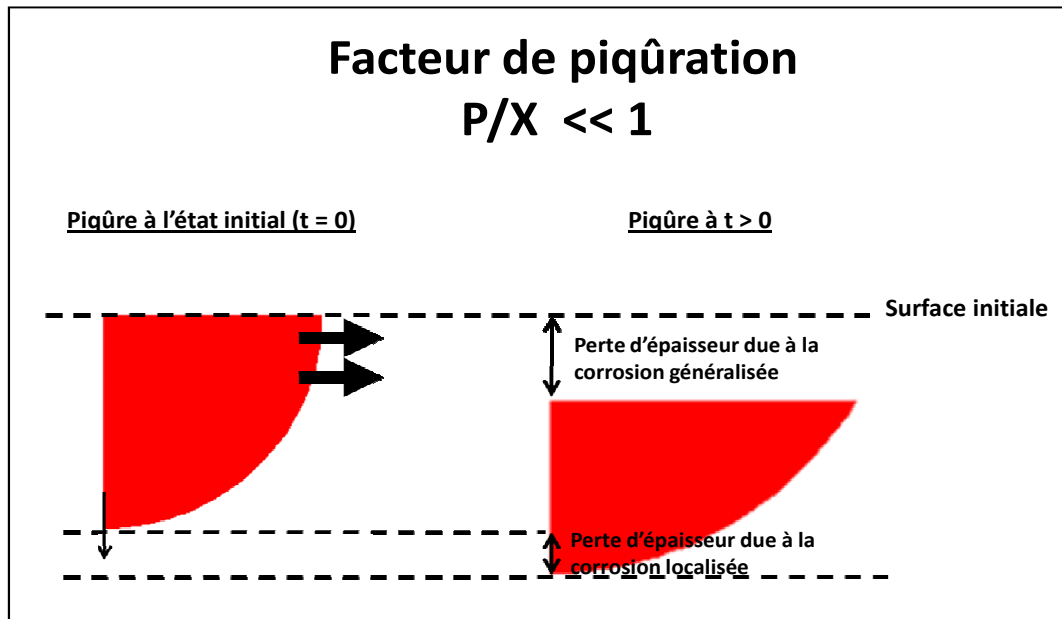


Figure III-26 : Scénario (1) d'évasement d'une piqûre (loi de vitesse d'oxydation fonction du potentiel d'électrode).

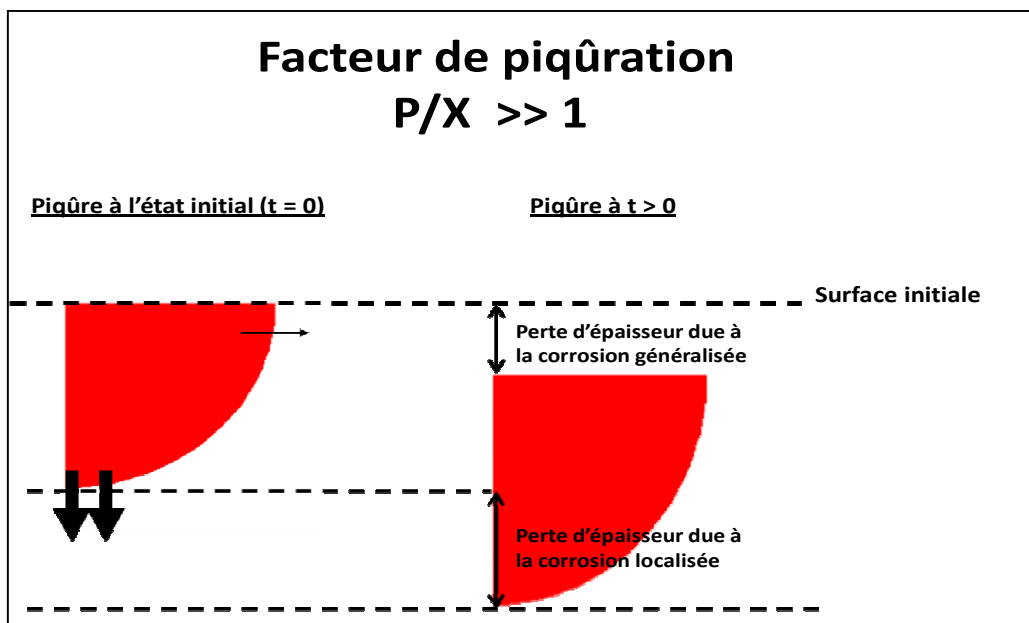


Figure III-27 : Scénario (2) de croissance d'une piqûre en profondeur pour des potentiels imposés très cathodiques (loi de vitesse d'oxydation fonction du potentiel d'électrode et du pH).

CHAPITRE IV

APPROCHE EXPERIMENTALE SUR ELECTRODES

OCCLUDES

CHAPITRE IV

APPROCHE EXPERIMENTALE SUR ELECTRODES OCCLUSES

Précédemment, grâce à la simulation, nous avons mis en évidence une diminution significative du courant avec l'apparition de phases précipitées. La précipitation de ces phases était représentée par une diminution des coefficients de diffusion. En l'état, ces modèles restent néanmoins difficiles à vérifier sur des piqûres réelles. On peut cependant recréer, expérimentalement, à partir d'électrodes occluses, appelées « lead-in-pencil », les conditions physico-chimiques dans lesquelles se trouvent ces piqûres [70, 99-101]. La cavité est créée par dissolution intentiostatique ou potentiostatique d'un fil métallique, de faible diamètre, enrobé dans une résine isolante. On obtient donc une cavité cylindrique, dont les parois sont isolantes et au fond de laquelle se trouve une électrode dont on va étudier le comportement (*cf.* § I.4.b.i.). Lorsque la concentration en ions métalliques à la surface de l'électrode est suffisamment importante, un film salin se forme à la surface du métal. La vitesse de croissance de la cavité, en polarisation anodique, est alors uniquement contrôlée par le transport de masse dans la cavité.

Dans les modèles du *Chapitre III*, la piqûre était représentée par une géométrie hémisphérique (plus ou moins occluse). Par ailleurs, les parois étaient entièrement actives. En conditions de sursaturation dans le milieu, les simulations ont révélé la précipitation de phases solides, non seulement dans la cavité, mais aussi en dehors. Dans l'approche « lead-in-pencil », les parois de la cavité étant isolantes, les essais décrivent, idéalement, le fond d'une piqûre telle qu'elle est représentée dans le chapitre précédent.

Les essais sur électrodes occluses ont pour objectif d'apporter une validation des résultats sur l'influence du confinement sur la vitesse de propagation d'une piqûre (*Chapitre III*). Ces simulations sont aussi indispensables à l'acquisition de données expérimentales sur les propriétés physiques des films.

Ce chapitre couple les expériences de piqûres artificielles avec la simulation numérique. La première voie permet de mieux définir le seuil d'apparition du film salin et ses propriétés, en fonction des conditions géométriques de l'électrode (diamètre, profondeur de cavité). Dans la seconde, les modèles numériques permettent de simuler les processus de corrosion gouvernés par le transport des espèces en milieu confiné. Ils permettront de quantifier les concentrations à l'intérieur de la cavité en fonction de la géométrie considérée. Les électrodes étudiées sont en :

- fer pur (99,9 % de pureté) en milieu HCl 1 M ;
- fer (99,5 % de pureté) en milieu NaCl 1 M.

Les diamètres d'électrodes sont de 50 et 250 μm .

IV.1. Courbes intensité potentiel sur électrodes occluses

Les courbes de polarisation obtenues sur une électrode de 50 μm de diamètre ont été tracées sur le métal fraîchement poli, c'est-à-dire pour une longueur de cavité nulle ($X = 0$) (Figure IV-1). Pour des potentiels compris entre - 0,45 V/ECS, et - 0,2 V/ECS, on a vraisemblablement un régime de dissolution contrôlé par le transfert de charge avec une pente de Tafel anodique d'environ 100 mV/dec. Puis, la vitesse de dissolution est supérieure à la vitesse de transport par diffusion des ions ferreux. L'accumulation des produits de corrosion entraîne la formation d'un film salin à l'interface métal/solution. Ce film salin limite la vitesse de dissolution du fer. Le courant devient indépendant du potentiel ($E > 0,2$ V/ECS). La dissolution est contrôlée par le transport de masse.

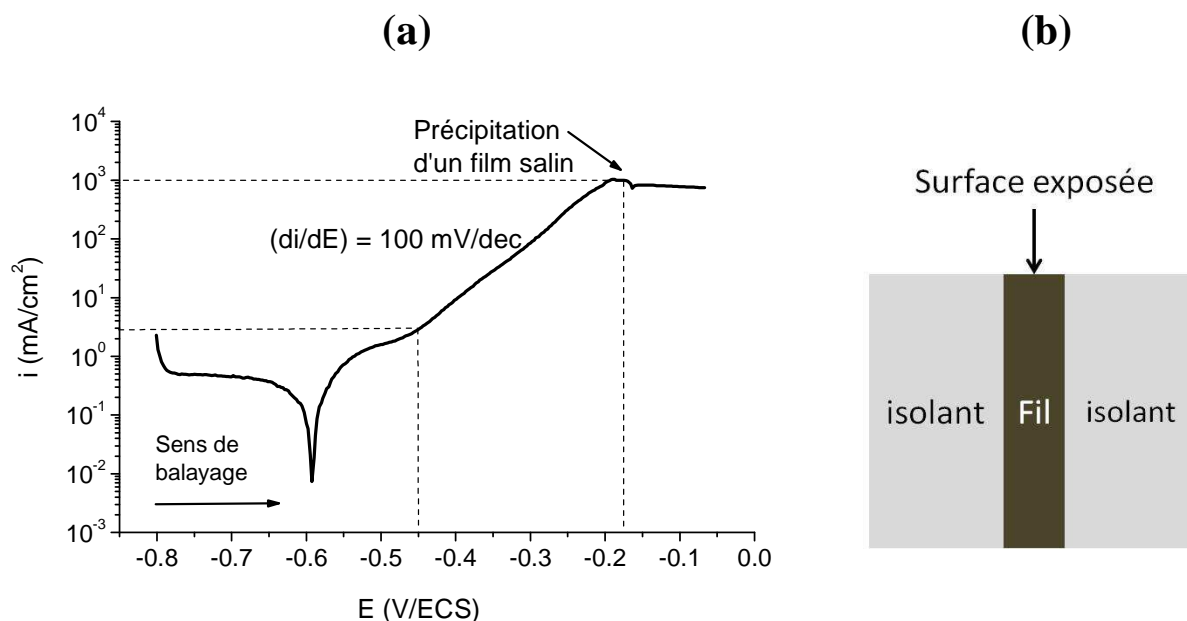


Figure IV-1 : (a) Courbe de polarisation sur une électrode de fer (99,5 %) de 50 μ m de diamètre en milieu NaCl 1 M (vitesse de balayage : 2 mV/s) ; (b) Schéma d'une électrode occluse à parois isolantes.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons étudié le régime qui précède la précipitation et le régime qui suit la précipitation du film salin, afin de mieux déterminer les conditions de son apparition, ses propriétés, et caractériser électrochimiquement le milieu local dans lequel il se forme.

IV.2. Dissolution sous contrôle potentiostatique

Avant chaque série d'expériences, l'électrode est polie sur papier abrasif (SiC) jusqu'au grain 2500, puis immergée immédiatement dans la solution. Le métal est polarisé anodiquement à un potentiel suffisamment élevé pour former rapidement une cavité unidimensionnelle.

La Figure IV-2 présente les profils typiques de courant obtenus en fonction du temps, en milieu NaCl 1 M et pour différents potentiels imposés sur des électrodes fraîchement polies.

En accord avec la Figure IV-1, on constate que le courant est invariable pour des potentiels imposés compris entre 0,1 V/ECS et 0,6 V/ECS.

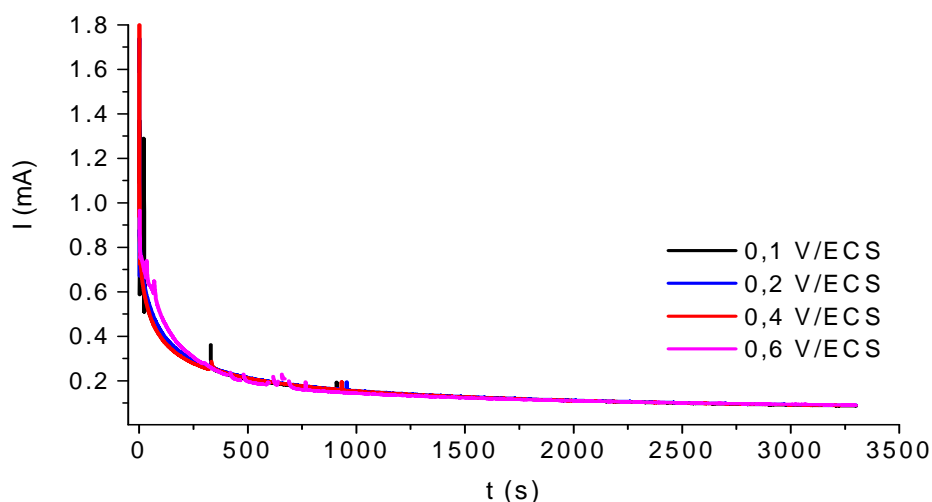


Figure IV-2 : Dissolution potentiostatique sur électrode de fer (99,5 %) de 250 µm de diamètre en milieu NaCl 1 M.

Par ailleurs, le courant varie comme l'inverse de la racine carrée du temps, ce qui laisse supposer qu'un régime de diffusion contrôle le courant. Le régime de diffusion dans les électrodes occluses a été auparavant mis en évidence par Tester et Isaacs [35].

Les travaux d'Isaacs et Newman [101] montrent que ce type de courbe correspond à une solution légèrement sursaturée en chlorure de fer (II), soit une concentration de sursaturation de $C_{ss} = 4,3$, alors que la valeur théorique de la concentration à saturation est de $C_{sat} = 4,2$. Un film salin est donc présent dès l'instant où on polarise l'électrode, et pendant l'intégralité de la dissolution potentiostatique. En revanche, lorsque l'on impose un potentiel suffisamment bas pour que le film salin ne se forme pas, puis que l'on polarise à un potentiel suffisamment anodique pour que le film précipite (saut de potentiel), la réponse en courant a une allure différente selon la profondeur de la cavité. Cette particularité sera discutée dans la suite de ce chapitre, dans la section concernant la méthode par saut de potentiel pour mesurer la résistance d'électrolyte (cf. § IV.6.b).

La Figure IV-3 représente la profondeur de la cavité X (donc la longueur d'électrode dissoute) en fonction de \sqrt{t} , pour différents potentiels imposés. La profondeur d'une cavité X est mesurée en appliquant la loi de Faraday :

$$X(\text{cm}^{-1}) = \frac{QM_{Fe}}{AnF\rho_{Fe}} \quad (\text{IV.1})$$

avec :

- X : profondeur de la cavité
- M_{Fe} : masse molaire pour le fer (55,85 g/mol)
- ρ_{Fe} : masse volumique (7,87 g/cm³)
- A : aire de la surface de métal exposée
- $n = 2$: charge de l'ion Fe²⁺
- F : constante de Faraday (96485 C/mol)
- Q : charge totale en Coulomb. Sa valeur est obtenue en intégrant le courant mesuré pendant la dissolution.

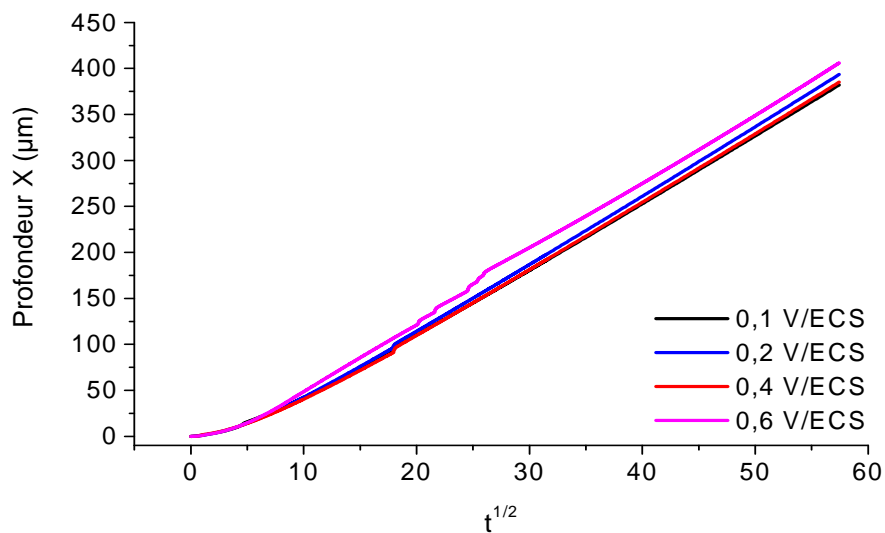


Figure IV-3 : Profondeur de cavité dissoute en fonction du temps pour différents potentiels imposés sur électrode de fer (99,5 % de pureté) de 250 µm de diamètre en milieu NaCl 1 M.

Les pentes sont très similaires. La lecture de ce graphe permet de remarquer que la profondeur X de la cavité est proportionnelle à la racine carrée du temps.

La Figure IV-4 (a) et la Figure IV-4 (b) montrent les images de deux cavités créées en un temps de dissolution de 3 300 s.

Le Tableau IV-1 présente une comparaison des profondeurs de cavité obtenues selon les deux méthodes : en appliquant la loi de Faraday et à l'aide de l'observation optique. On note un bon accord entre les deux valeurs. Donc, dans la suite de ce chapitre, le calcul de Faraday sera utilisé pour déterminer la profondeur de la cavité.

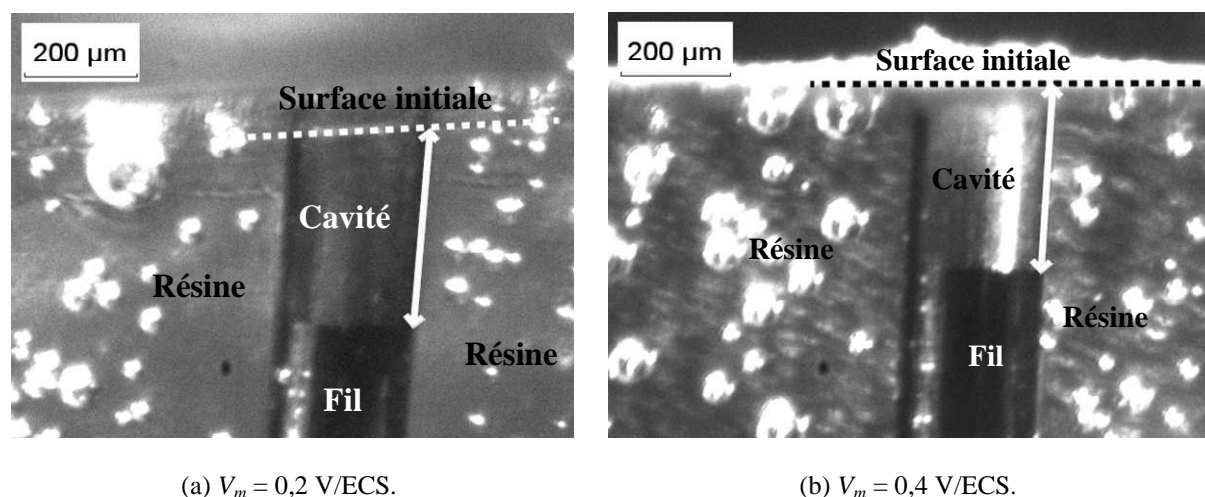


Figure IV-4 : Observation optique de cavités créées sous contrôle potentiostatique d'une électrode de fer (99,5 %) de 250 µm de diamètre en milieu NaCl 1 M.

Tableau IV-1 : Comparaison des profondeurs déterminées par mesure optique et par le calcul.

Electrode	Temps de dissolution	Potentiel imposé	Profondeur calculée (loi de Faraday)	Profondeur mesurée (observation optique)
Fe (99,5 %) (fil isolé)	3 300 s	0,2 V/ECS	394 µm	390 µm
	3 300 s	0,4 V/ECS	385 µm	375 µm

D'après les courbes $I = f(t)$ précédentes (Figure IV-2), nous avons vu que la vitesse de dissolution (à partir de $X = 0$) n'évoluait pas significativement avec une polarisation comprise entre 0,1 et 0,6 V/ECS. Le potentiel à appliquer pour créer une cavité sera donc déterminé

dans cette plage de potentiel. D'après les courbes de polarisation, nous avons situé la précipitation d'un film salin à partir de - 0,2 V/ECS. Pour étudier l'influence du film salin sur électrodes occluses, nous travaillerons autour de cette valeur. La plage d'étude sera définie plus précisément dans la prochaine section.

A présent, nous allons décrire la méthode électrochimique employée pour étudier l'influence de la présence d'un film salin en fonction du confinement.

IV.3. Présentation de l'expérience de voltamétrie cyclique

Pour déterminer les conditions d'apparition du film salin sur une électrode occluse, nous avons mesuré le courant, en balayant linéairement une plage de potentiel. Le balayage s'effectue autour de la valeur de précipitation, dans le sens de la réduction, puis dans le sens de l'oxydation, à une vitesse de 10 mV/s. L'aller-retour en potentiel constitue un cycle. Des séries de cinq cycles ont été réalisées. Dans la suite, une série portera le nom de voltamétrie cyclique. L'expérience de voltamétrie cyclique nous permet de déterminer l'influence du film salin en fonction du confinement de l'électrode.

Chaque voltamétrie cyclique est réalisée à une profondeur de cavité connue, obtenue en polarisant l'électrode de travail à un potentiel suffisamment anodique pour produire des ions Fe^{2+} en quantité suffisante puis provoquer la précipitation d'un film salin en surface :

- 0,3 V/ECS pour le fer 99,5 % dans NaCl 1 M ;
- 0,3 V/ECS pendant 300 s puis 1 V/ECS pour le fer 99,9 % et le fer pur en milieu HCl 1 M pour une électrode fraîchement polie puis 1 V/ECS pour les profondeurs suivantes ¹.

¹ Cette procédure a été utilisée dans le cadre d'une collaboration avec des collègues de l'Université de Birmingham, qui ont constaté une dissolution de l'électrode plus rapide à 1 V/ECS, mais plus homogène dans les premiers micromètres à 0,3 V/ECS.

La Figure IV-5 présente un cycle de voltamétrie typique obtenu sur du fer (99,5 % de pureté) en milieu NaCl 1 M, pour une cavité de 360 μm de profondeur. A partir de cet exemple, nous allons détailler les régimes particuliers que l'on peut distinguer.

Une fois la cavité formée, le potentiel est abaissé à une vitesse de 10 mV/s, à partir de 0,3 V/ECS, dans le cas de l'électrode de fer (99,5 %) en milieu NaCl 1 M présenté dans la Figure IV-5. Au cours de ce balayage, le courant I_{lim} est indépendant du potentiel et limité par une dissolution contrôlée par la diffusion dans la cavité. Le potentiel appliqué est en effet assez anodique pour que la vitesse de production d'ions Fe^{2+} soit bien supérieure à la vitesse à laquelle les ions diffusent en dehors de la cavité.

Lorsque le potentiel n'est plus assez élevé, la production d'ions Fe^{2+} n'est pas assez importante pour maintenir le film salin, qui se dissout. Ce potentiel est appelé potentiel de transition E_T . Le courant est alors fonction du potentiel et inférieur au courant I_{lim} [35, 100, 102].

Lorsque le courant atteint environ 70 % de I_{lim} , le balayage en potentiel est inversé (60 % de I_{lim} , à partir de - 0,3 V/ECS dans la Figure IV-5). Le courant augmente alors linéairement avec le potentiel, sous contrôle ohmique. Lorsque la vitesse de production des ions métalliques à l'interface devient plus grande que la vitesse à laquelle ils diffusent en dehors de la cavité, la solution est sursaturée en ions métalliques. Le courant atteint une valeur maximale, I_{pic} . La valeur de I_{pic} est telle que I_{lim} représente environ 70 % de I_{pic} . Le pic de courant est associé à un potentiel de sursaturation, que l'on nommera E_{prec} . Puis, le courant chute brutalement, ce qui traduit la précipitation d'un film salin à la surface du métal. Une fois le film salin formé, le courant augmente légèrement pour se stabiliser sur le palier de diffusion, à I_{lim} . Cette augmentation avant l'état stationnaire est supposée caractériser la redissolution partielle du film après l'excès d'ions à la surface du métal.

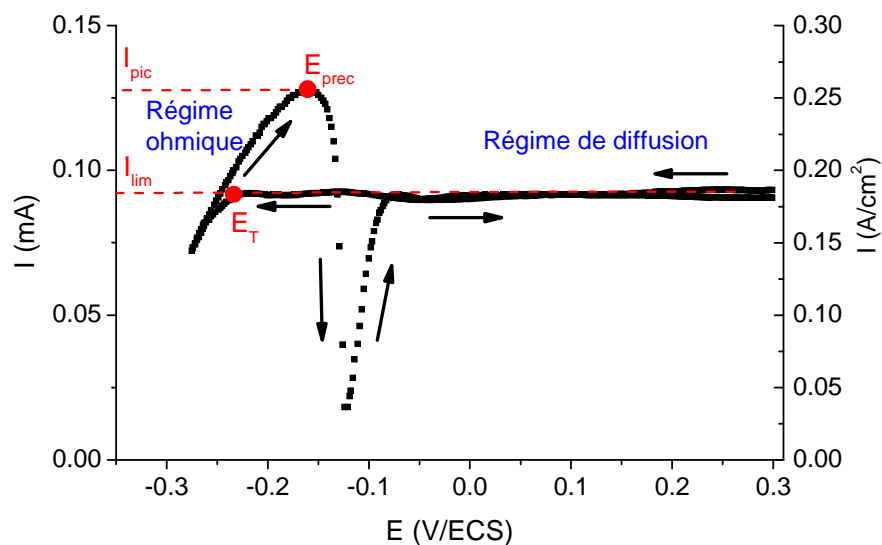


Figure IV-5 : Courbe intensité-potential pour une électrode de fer (99,5 %) de 50 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M, pour une cavité de 360 μm de profondeur (vitesse de balayage : 10 mV/s).

A la fin d'un cycle (à 0,3 V /ECS dans la Figure IV-5), le sens de balayage est de nouveau inversé afin de reproduire cette séquence pendant cinq cycles (Figure IV-6).

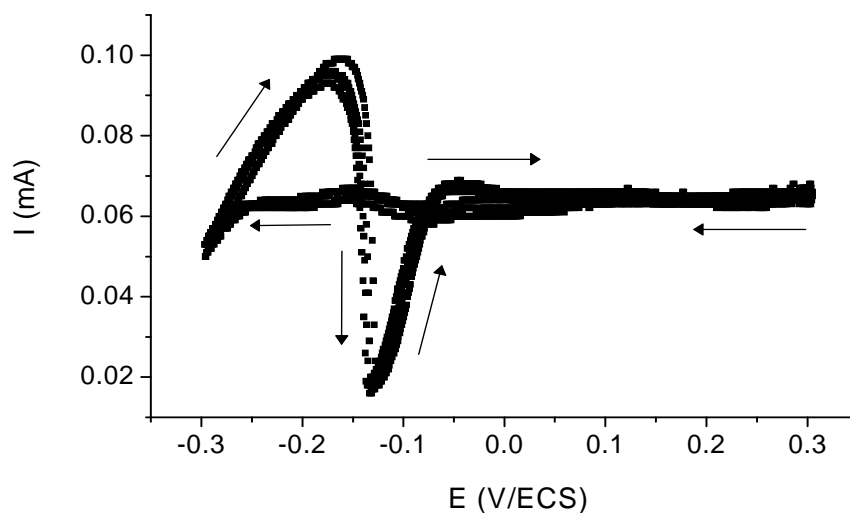


Figure IV-6 : Courbe intensité-potential pour une électrode de fer (99,5%) de 250 μm de diamètre pour une cavité de 480 μm de profondeur en milieu NaCl 1 M pendant 5 cycles (vitesse de balayage : 10 mV/s).

On constate que la profondeur croît d'un cycle à l'autre. L'intégration du courant en fonction du temps permet de calculer qu'un cycle se traduit par une augmentation de la profondeur de 10 à 20 μm . L'évolution de la profondeur d'un cycle à l'autre est d'autant plus importante que la vitesse de balayage diminue (Figure IV-7).

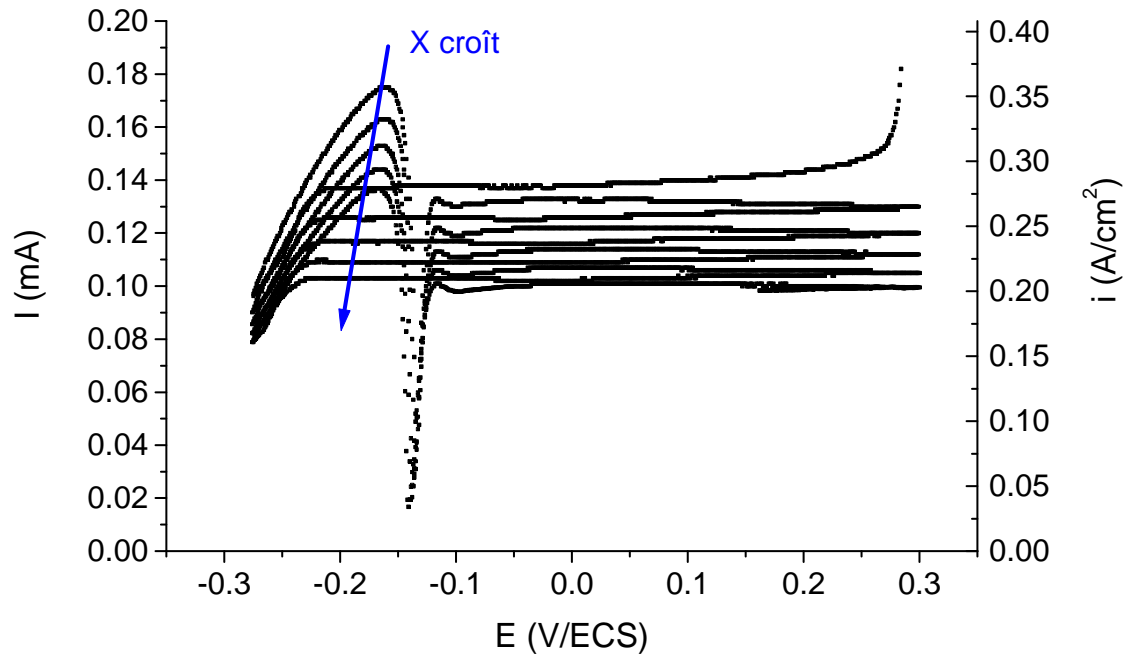


Figure IV-7: Courbe intensité-potentiel pour une électrode de fer (99,5%) de 250 μm de diamètre pour une cavité de 220 μm de profondeur en milieu NaCl 1 M pendant 5 cycles (vitesse de balayage : 5 mV/s).

Au terme des cinq cycles, la polarisation est de nouveau imposée afin de créer la profondeur de cavité voulue. Les courbes de voltamétrie cyclique ont été réalisées pour des profondeurs comprises entre :

- 100 μm et 1,5 mm pour le fer en milieu NaCl 1 M ;
- 250 à 1 mm pour le fer en milieu HCl 1M.

L'ensemble des cycles de voltamétrie permet de déterminer un jeu de trois paramètres, caractéristiques de la formation d'un film en surface de l'électrode lead-in-pencil :

- E_{prec} : le potentiel de précipitation du film salin. Ce potentiel marque le passage d'une solution sursaturée à l'interface électrode/électrolyte vers un film salin (solide). Le développement d'un modèle numérique pour déterminer ce niveau de sursaturation est proposée dans le § IV.5 ;
- E_T : le potentiel de transition, caractéristique de la dissolution du film salin ($E_T < E_{prec}$). Nous étudierons particulièrement ce potentiel car il détermine le passage du régime de diffusion à un régime d'activation (dissolution contrôlée par le transfert de charge). Les valeurs théoriques et expérimentales des concentrations de saturation peuvent être déterminées et comparées ;
- I_{lim} : cette valeur est indépendante du potentiel et caractérise le courant de dissolution en régime stationnaire, lorsqu'un film salin est présent à la surface du métal.

L'observation des courbes de voltamétrie cyclique obtenues dans les expériences de piqûres artificielles fait apparaître deux mécanismes de croissance de piqûre : la croissance contrôlée par le transport de masse dans la cavité, ou la croissance contrôlée par la chute ohmique dans la cavité.

Nous nous intéresserons dans un premier temps au régime contrôlé par le transport de matière ($I = I_{lim}$). Par soucis de simplification, nous le nommerons « diffusion ». Une simulation lui sera dédiée. Nous tâcherons de déterminer les relations entre les potentiels E_{prec} , E_T , le courant correspondant à ces deux potentiels et la profondeur de piqûre (§ IV.4). La simulation du régime ohmique permettra également d'accéder à ces valeurs de potentiel.

Dans un second temps, nous étudierons l'évolution de la résistance totale de la solution en fonction des conditions expérimentales. De ces mesures, seront estimées les épaisseurs de film salin à la surface de l'électrode.

IV.4. Influence du confinement sur la croissance de la cavité

IV.4.a. Evolution du courant en présence d'un film salin

La dissolution d'une électrode fer produit des ions ferreux selon l'équation (IV.2) :



Il s'établit alors un gradient de concentration d'ions métalliques à la surface de l'électrode, fonction de la vitesse d'oxydation et de l'épaisseur de la couche de diffusion. La vitesse de dissolution est maximale lorsque la concentration en surface atteint la valeur de saturation en produits de corrosion, qui précipitent alors sous forme de film salin. Le transport de l'ion ferreux de la surface du film vers l'intérieur de la cavité limite alors la vitesse d'oxydation du métal. En supposant la concentration en ions ferreux nulle en bouche de cavité, la loi de Fick permet de déterminer l'expression de la densité de courant anodique en régime stationnaire :

$$i_{lim} = \frac{nFD_{eff}C_{sat}}{X} \quad (IV.3)$$

avec :

- i_{lim} (A/m²) : densité de courant
- X (m) : profondeur de cavité
- $n = 2$
- F : constante de Faraday
- $D_{eff} = 0,85.10^{-9}$ m²/s [103] : coefficient de diffusion effectif des ions ferreux, qui inclut la contribution de la migration [71]
- C_{sat} (mol/m³) : concentration de saturation de l'ion Fe²⁺

La relation de l'équation (IV.3) est valide à partir d'une profondeur de piqure déterminée en traçant i_{lim} en fonction de $1/X$. Nous avons vérifié cette validité dans le cas d'une électrode de fer en milieu NaCl et HCl 1 M.

Notons que la valeur palier du courant durant le régime de diffusion, i_{lim} , a été définie dans la partie précédente. Le courant i_{lim} a été relevé pour un cycle donné. La profondeur X correspondante a été calculée en appliquant la loi de Faraday en intégrant le courant i_{lim} en fonction du temps. Les résultats ont été reportés dans la Figure IV-8. Cette dernière met en évidence la diminution de la densité de courant limite avec le confinement et en présence de film salin. Le produit $i_{lim} * X$ est constant pour des profondeurs supérieures à 285 μm en milieu NaCl 1 M.

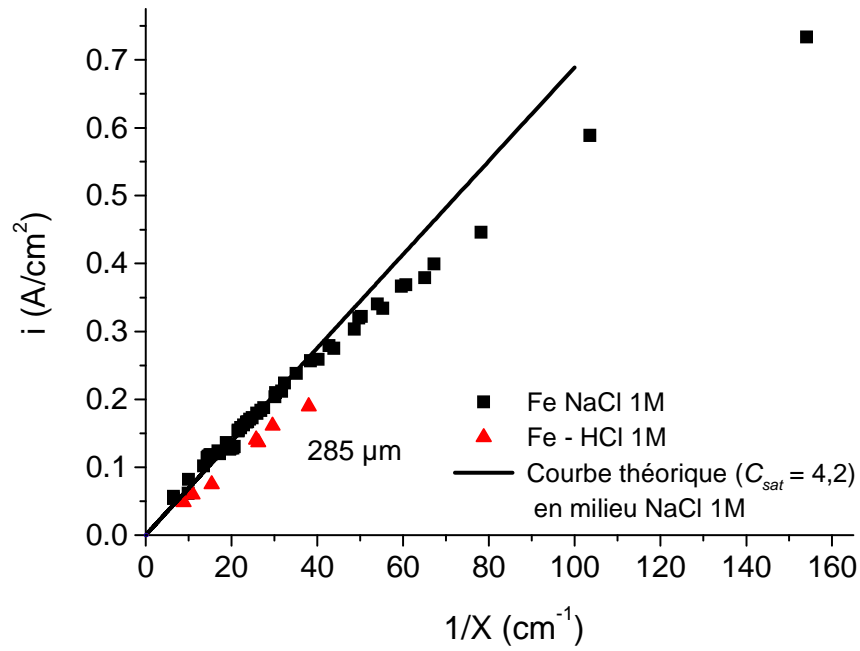


Figure IV-8 : i_{lim} en fonction de l'inverse de la profondeur de piqure pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M et une électrode de fer (99,9 %) de 250 μm de diamètre en milieu HCl 1 M.

En appliquant la première loi de Fick, la concentration à saturation C_{sat} peut être calculée à partir de i_{lim} , en supposant les concentrations en bouche de piqure nulles :

$$C_{sat} = \frac{i_{lim} X}{nFD} \quad (IV.4)$$

D'après ce calcul, la valeur expérimentale de C_{sat} en milieu NaCl 1 M est de 4,3 M, ce qui est très proche de la valeur théorique de 4,2 M. On note cependant qu'à profondeur égale, le courant limite est plus faible en milieu HCl 1 M qu'en milieu NaCl 1 M, peut être en raison d'un coefficient de diffusion de Fe^{2+} plus faible en milieu acide. En effet, en conservant un coefficient de diffusion de Fe^{2+} identique dans les deux milieux, on aboutit à une valeur de C_{sat} plus faible en milieu HCl ($C_{sat} = 2,8$ M).

La diminution de la densité de courant avec le confinement, observée dans la Figure IV-8, confirme les résultats de la littérature. Les études précédentes sur les crevasses en simulation 1D, montraient effectivement une diminution de la vitesse de propagation avec la profondeur de la crevasse [96]. La simulation 2D de la cavité, présentée dans la partie suivante, tente de reproduire ce phénomène.

IV.4.b. Simulation d'une dissolution locale en présence d'un film salin

La simulation de la dissolution d'une électrode occluse diffère de celles présentées au *Chapitre III*. En effet, précédemment, la géométrie de la piqure impliquait une vitesse de dissolution radiale, qui dépendait du potentiel d'électrode en chaque point le long de la paroi. En revanche, dans le cas d'une électrode « lead-in-pencil », le transport est supposé unidirectionnel.

La simulation de la réponse d'une électrode « lead-in-pencil » en régime contrôlé par la diffusion a été toutefois réalisée au moyen d'un modèle 2D temporel. Le courant de dissolution imposé à l'électrode est exprimé selon la première loi de Fick de l'équation (IV.3). Toutes les conditions aux limites et du sous-domaine sont exposées dans le Tableau II-13. La concentration C_{sat} théorique est de 4,5 M. Les gradients de concentration sont uniquement dans la cavité. Les concentrations en Fe^{2+} et Cl^- sont supposées à saturation à l'interface métal/électrolyte.

La cavité a une profondeur initiale de 500 μm (Figure IV-9 (a)). Au bout de $1,5 \cdot 10^4$ secondes (environ 4 heures), la cavité a atteint une profondeur de l'ordre de 1 mm (Figure IV-9 (b)) et 1,5 mm après 11 heures (Figure IV-9 (c)).

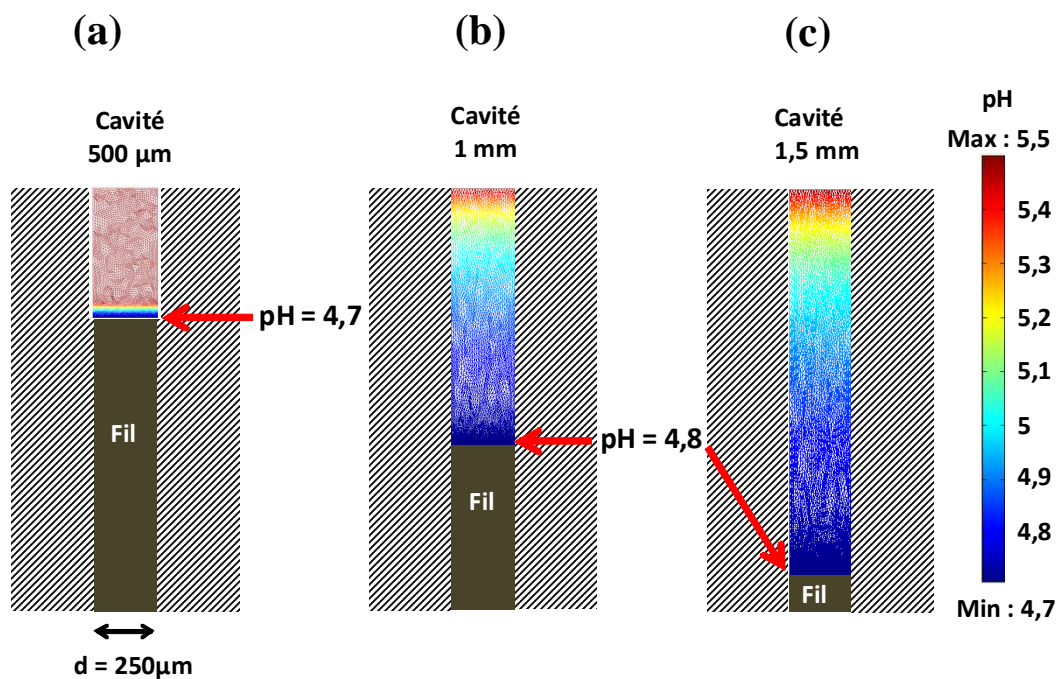


Figure IV-9: Distribution du pH dans des cavités de profondeur égales à (a) $500 \mu\text{m}$ à $t = 0 \text{ s}$, (b) 1 mm à $t = 1,5 \cdot 10^4 \text{ s}$ et (c) $1,5 \text{ mm}$ à $t = 11 \text{ h}$, pour des électrodes de fer de $250 \mu\text{m}$ de diamètre en milieu $\text{NaCl } 1 \text{ M}$ (modèle lip_IIlim).

Cette simulation permet d'accéder aux données chimiques, notamment à la répartition du pH (Figure IV-9) ou au profil de concentration en Fe^{2+} (Figure IV-10) ou Cl^- dans la cavité.

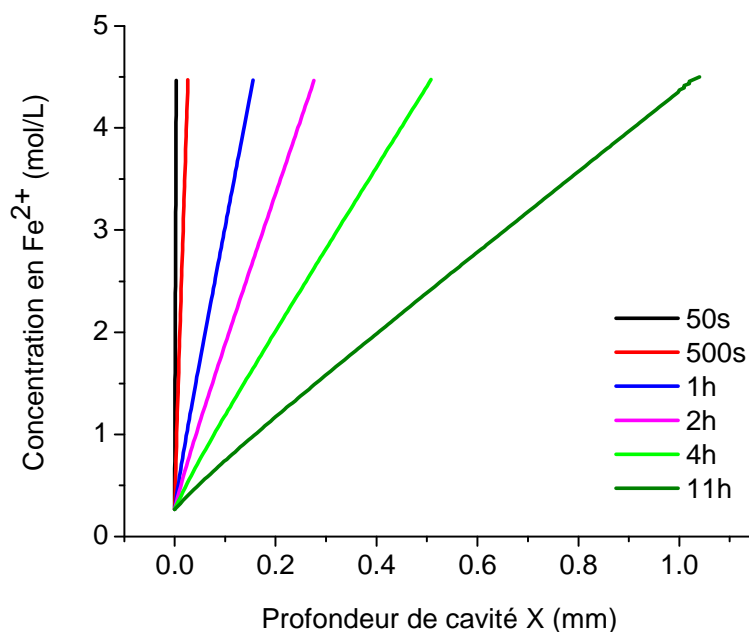


Figure IV-10 : Gradient de concentration en fer (Fe^{2+}) dans des cavités de différentes profondeurs, dans le cas d'une électrode de fer de $250 \mu\text{m}$ de diamètre en milieu $\text{NaCl } 1 \text{ M}$ (modèle lip_IIlim).

A présent, nous allons nous intéresser à l'influence du confinement sur la transition entre les deux régimes (diffusion ou ohmique). Pour cela, nous allons étudier les relations entre différents paramètres (i_{pic} , E_T et E_{prec}) en fonction du confinement.

IV.4.c. Transition régime ohmique – régime diffusif en fonction du confinement

Les potentiels de précipitation et de transition ont été déterminés en fonction des conditions géométriques de la cavité. La Figure IV-11 représente la densité de courant maximale i_{pic} en fonction de l'inverse de la profondeur de piqûre X , déterminée par la loi de Faraday. Le courant maximal i_{pic} est fonction linéaire croissante de X^{-1} .

La Figure IV-12 représente les potentiels de transition E_T et de précipitation E_{prec} en fonction de X^{-1} . Plus la cavité est profonde, plus E_{prec} et E_T sont faibles.

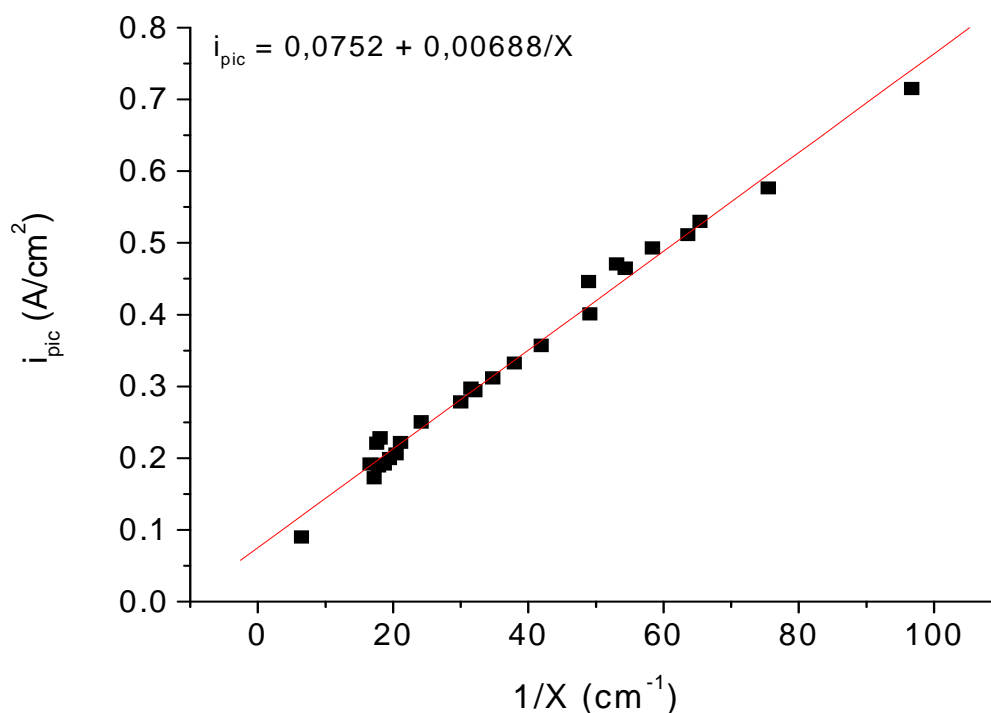


Figure IV-11 : i_{pic} en fonction de l'inverse de la profondeur de piqûre pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.

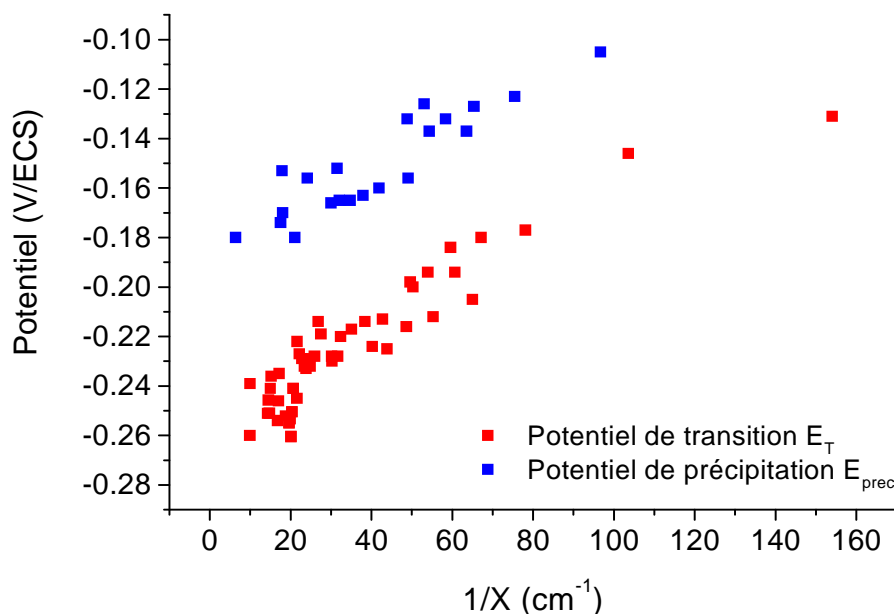


Figure IV-12 : Potentiels de précipitation et de transition en fonction de l'inverse de la profondeur de piqûre, pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M

Ces résultats confirment les conclusions obtenues pour une cavité aux parois inertes [96] : plus la piqûre est profonde, plus le film salin est susceptible de précipiter.

De même, dans le chapitre précédent traitant de la piqûre hémisphérique 2D-axisymétrique, nous avons démontré que le potentiel à appliquer pour obtenir la saturation était plus faible pour les piqûres les plus occluses et les plus profondes. En effet, l'augmentation de la profondeur de la piqûre, en régime potentiostatique, se traduit par une limitation du transport des espèces (Fe^{2+} mais aussi H^+) vers l'extérieur, favorisant ainsi la précipitation de FeCl_2 .

IV.5. Simulation d'une dissolution occluse en l'absence de film salin

Nous avons cherché à simuler la dissolution de l'électrode occluse avant la précipitation du film salin (Tableau II-14). Pour cela, nous avons considéré une piqûre artificielle 2D en régime stationnaire et en mode potentiostatique. Le transport est supposé unidirectionnel.

Afin d'être au plus proche des courants expérimentaux, les coefficients de Tafel ont été calculés d'après la courbe de polarisation de la Figure IV-1. La loi de vitesse d'oxydation du fer, déterminée entre - 0,3 V/ECS et - 0,18 V/ECS est la suivante :

$$i_{pit} = i_{pit}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{pit} F (V_m - \Phi)}{RT}\right) \quad (IV.5)$$

avec :

- $i_{pit}^0 : 1,2.10^6 \text{ A/m}^2$
- $\alpha_{pit} = 0,6$

Si l'on place l'origine des potentiels Φ_0 (l'électrode de référence) au proche voisinage de la surface métallique, la chute ohmique dans l'électrolyte sera très faible. La courbe de polarisation sera alors une droite (courbe rouge sur la Figure IV-13). Pour simuler la chute ohmique entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, il faut fixer l'origine des potentiels Φ_0 loin de la surface métallique. Le courant est ainsi limité par la résistance d'électrolyte (courbe noire sur la Figure IV-13).

Dans notre modèle, l'électrode de référence est située à 6 cm par rapport à la surface du métal afin de simuler l'effet de la chute ohmique dans la solution. On s'aperçoit néanmoins que cette distance n'est pas suffisante pour que la densité évolue linéairement avec le potentiel. Les courbes de polarisation simulées, représentées sur la Figure IV-13, montrent davantage un comportement mixte gouverné par le transfert de charge et la chute ohmique. En effet, en considérant une électrode de référence située à 6 cm de la surface, la Figure IV-13 montre que la densité de courant est une fonction exponentielle du potentiel pour des polarisations inférieures à - 0,45 V/ECS. Pour des potentiels anodiques supérieurs à - 0,45 V/ECS, la chute ohmique se traduit par une diminution de la densité de courant.

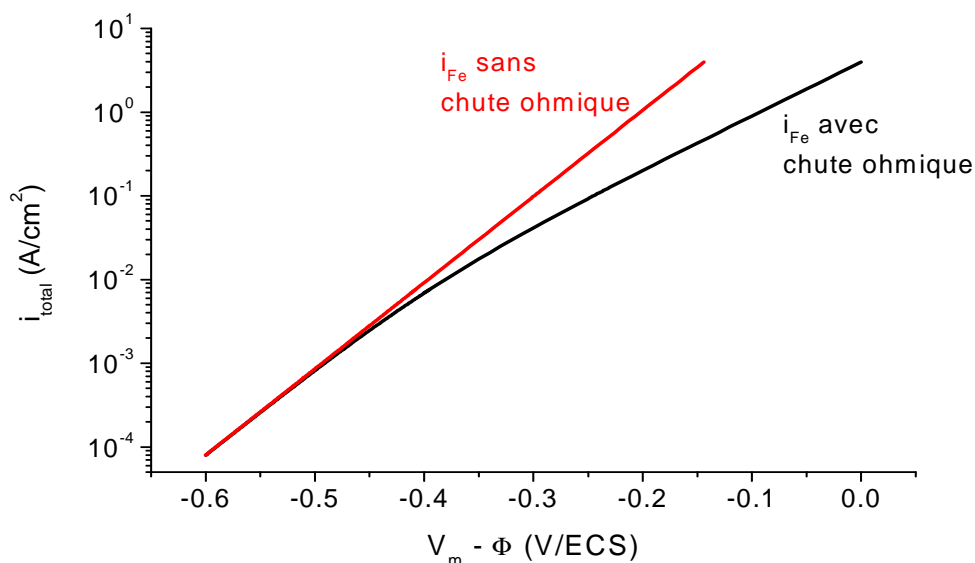


Figure IV-13 : Courbe de polarisation sur électrode de fer de 250 μm de diamètre, 1 M NaCl, 500 μm de profondeur : courbe rouge : Φ pris à la surface métallique ; courbe noire : Φ pris à 6 cm de la surface métallique (modèle lip_IRdrop).

Malgré une chute ohmique sous-estimée par rapport aux essais expérimentaux, le modèle a notamment permis d'évaluer la concentration de sursaturation C_{ss} en ions ferreux. Dans la littérature, d'autres méthodes ont été utilisées pour déterminer la concentration des espèces dans une cavité :

- expérimentalement, grâce à des mesures *in situ* ;
- analytiquement, en pourcentage de la concentration à saturation à la surface du métal [70].

Dans nos modèles, la procédure de post-traitement pour déterminer C_{ss} est la suivante (les étapes numérotées font références à la Figure IV-14). Pour une cavité de profondeur donnée, on détermine d'abord le potentiel de transition (par rapport à l'électrode de référence) pour lequel l'égalité $Q_{r1} = [Fe] * [Cl]^2 = K_s = 365$ est vérifiée, autrement dit, le potentiel auquel la saturation est atteinte (**étapes 1 et 2**). On obtient alors une valeur numérique de E_T comparable aux valeurs expérimentales ($\approx -0,3$ V/ECS). A cette valeur E_T , correspond une valeur de courant I_{lim} déterminée d'après la courbe de polarisation simulée (**étape 3**).

D'après les courbes de voltamétrie cyclique expérimentales, on sait que $I_{lim} \approx 70 \% I_{pic}$, soit $I_{pic} = \frac{1}{0,7} I_{lim}$ (**étape 4**). Sur la courbe de polarisation simulée, ce courant est à relier à un potentiel correspondant à E_{prec} (**étape 5**). A ce potentiel E_{prec} , correspond une valeur $Q_{r2} = Q_{ss} = [Fe] * [Cl]^2$ à l'interface métal/solution. A partir de cette valeur, on en déduit la concentration de sursaturation de $C_{ss} = \left(\frac{Q_{ss}}{4} \right)^{1/3}$ (**étape 6**).

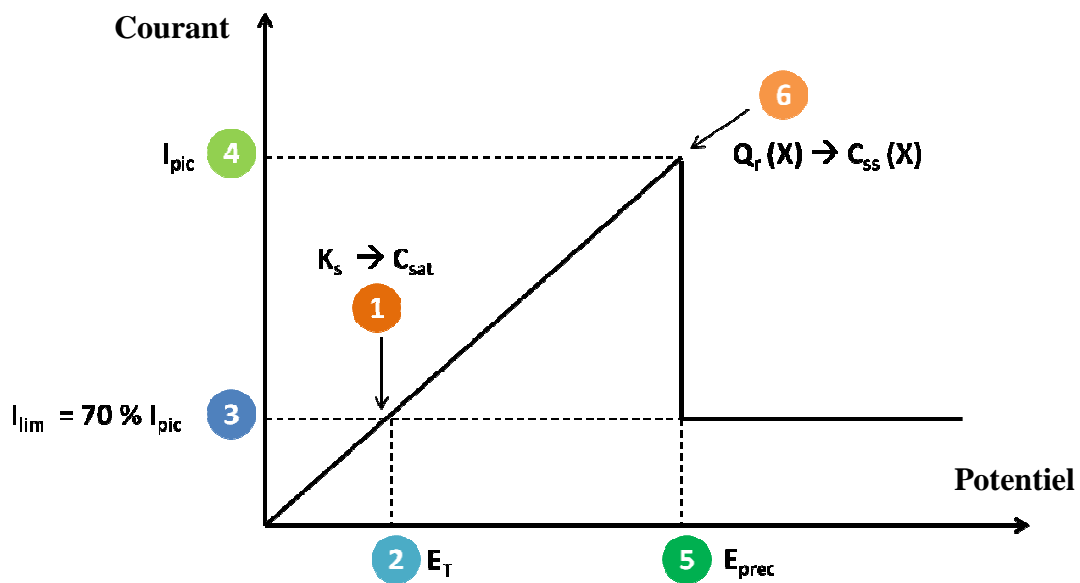


Figure IV-14 : Méthode numérique de détermination de la concentration de sursaturation C_{ss} sur électrode occluse.

La procédure est appliquée à des profondeurs allant de 350 μm à 2 mm. Les valeurs numériques obtenues sont indiquées dans le Tableau IV-2. En moyenne, on obtient des concentrations de sursaturation de $C_{ss} = 1,4 * C_{sat}$.

Tableau IV-2 : Valeurs numériques pour la détermination de C_{ss} sur électrode occluse.

Profondeur de cavité X	E_T (V/ECS)	$Q_{r1} = Q_{sat}$	I_{lim} (μA)	I_{pic} (μA)	E_{prec} (V/ECS)	$Q_{r1} = Q_{ss}$	C_{ss} mol/L
350 μm	-0,234	$365 \pm 0,005$	60,4	$86,2 \pm 0,1$	-0,211	933	6,16
500 μm	-0,238	$365 \pm 0,004$	54,8	$78,1 \pm 0,2$	-0,215	949	6,19
750 μm	-0,245	$365 \pm 0,003$	46,6	$66,5 \pm 0,1$	-0,222	927	6,14
1 mm	-0,250	$365 \pm 0,005$	41,2	$58,8 \pm 0,1$	-0,227	950	6,19
1,5 mm	-0,260	$365 \pm 0,004$	32,7	$46,6 \pm 0,1$	-0,237	926	6,14
2 mm	-0,260	$365 \pm 0,004$	27,5	$39,3 \pm 0,0$	-0,244	951	6,19

L'étude du régime ohmique et du régime contrôlé par la diffusion doit s'accompagner de la détermination des composantes résistives dans les deux cas présentés précédemment.

IV.6. Estimation des différentes contributions résistives

La chute ohmique dans la solution peut être déterminée de manière rigoureuse expérimentalement. Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées afin de déterminer d'une part, la résistance d'électrolyte, et d'autre part, la résistance associée au film salin formé à la surface du métal.

La résistance totale de la solution R_s varie en fonction du régime de dissolution du métal :

- Au cours du régime d'activation, en l'absence de film salin, la chute de potentiel due à la résistance de la solution est négligeable. Dans cette région, la loi de Tafel reste valide et s'exprime par :

$$\Delta E = b + a \log(i) \quad (IV.6)$$

- Pour des cavités plus profondes, en l'absence de film salin, la chute de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) est donnée par :

$$\Delta E = b + a \log(i) + iR_s \quad (\text{IV.7})$$

Pour un régime essentiellement ohmique (conductivité très faible, courant élevé ou distance ET - ER très grande), la contribution du terme d'activation ($b + a \log(i)$) devient négligeable par rapport au terme ohmique (iR_s). Le terme R_s rassemble les contributions de la résistance d'électrolyte dans la piqure, R_{int} , et de la résistance de la solution extérieure, R_{ext} :

$$R_s = R_{int} + R_{ext} \quad (\text{IV.8})$$

R_{int} augmente avec la profondeur de la piqure et s'exprime par la relation :

$$R_{int} = \frac{\rho_{int}}{\pi r^2} X \quad (\text{IV.9})$$

où r est le rayon de la cavité et ρ_{int} la résistivité, supposée uniforme, de la solution dans la cavité. Selon les auteurs, R_{ext} est la résistance de la solution, à l'extérieur de la piqure. Elle est constante et définie par la relation de J. Newmann [104] pour un disque de rayon r :

$$R_{ext} = \frac{1}{4\kappa r} = \frac{\rho_{ext}}{4r} \quad (\text{IV.10})$$

où ρ_{ext} est la résistivité de la solution à l'extérieur de la cavité et κ la conductivité de la solution. La valeur expérimentale d'une solution de NaCl 1 M à 25 °C est de 11,66 ohm.cm selon Robinson et Stokes [5] à 13,9 ohm.cm selon Laycock et Newman [3].

- Au cours du régime diffusionnel, lorsque le film salin est formé, la résistance augmente, due à la résistivité du film salin. La résistance totale de la solution s'exprime alors par la relation suivante :

$$R_s = R_{int} + R_{ext} + R_{fs} \quad (\text{IV.11})$$

où R_{fs} est la résistance induite par le film salin.

La mesure de l'impédance électrochimique à haute fréquence a été réalisée pour déterminer la résistance totale de la solution R_s . Afin de valider les résultats, des mesures par saut de potentiels ont également été effectuées selon les procédures décrites dans la littérature [70, 100]. Les données acquises par ces deux méthodes sont présentées successivement ci-après.

IV.6.a. Mesure de l'impédance à haute fréquence

Au cours de chaque balayage en potentiel, l'impédance à 50 kHz est mesurée simultanément avec le courant. On s'est assuré auparavant que cette impédance correspond exclusivement à la résistance de l'électrolyte (Figure IV-15).

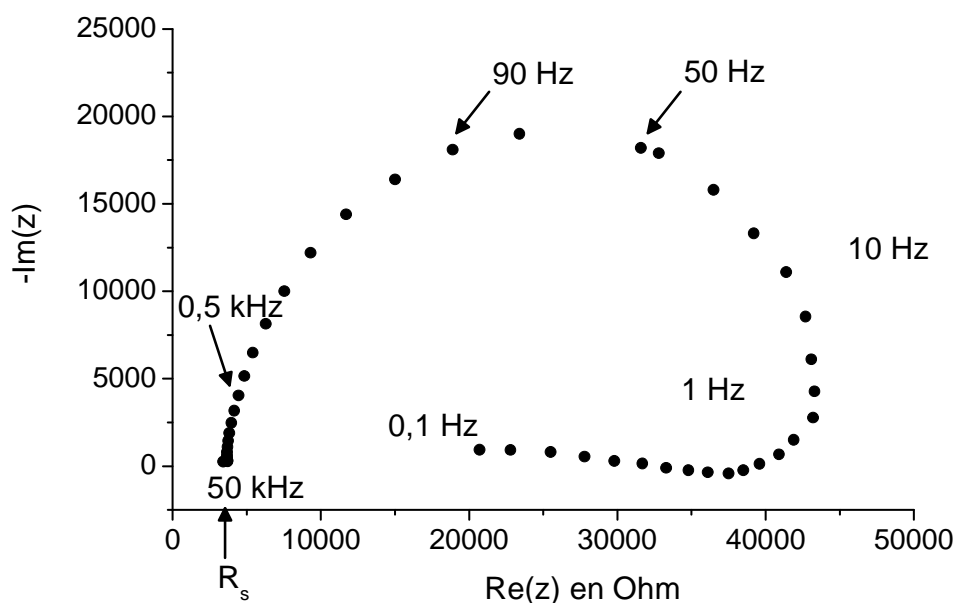


Figure IV-15 : Diagramme de Nyquist mesuré sur Fe 99,5 % en potentiel libre (- 0,4 V/ECS) pour une profondeur de cavité de 1,4 mm en milieu NaCl 1 M.

La valeur de la résistance totale R_s est tracée en fonction du temps sur la Figure IV-16, avec les valeurs de courant correspondantes. On remarque que :

- dans la région de contrôle ohmique (entre - 0,3 V/ECS et - 0,15 V/ECS environ), la résistance totale de la solution R_s varie très peu ;
- quand le film salin précipite (à partir de $E = E_{prec} \approx - 0,15$ V/ECS), R_s augmente brutalement. Puis, dans la gamme de potentiel de stabilité du film salin ($E \approx 0$ à 0,3 V/ECS dans le sens « aller », et 0,3 à - 0,25 V/ECS dans le sens « retour »), R_s est une fonction linéaire croissante ou décroissante du potentiel appliqué. L'augmentation de R_s résulte vraisemblablement d'un épaissement du film salin lorsque le potentiel augmente.

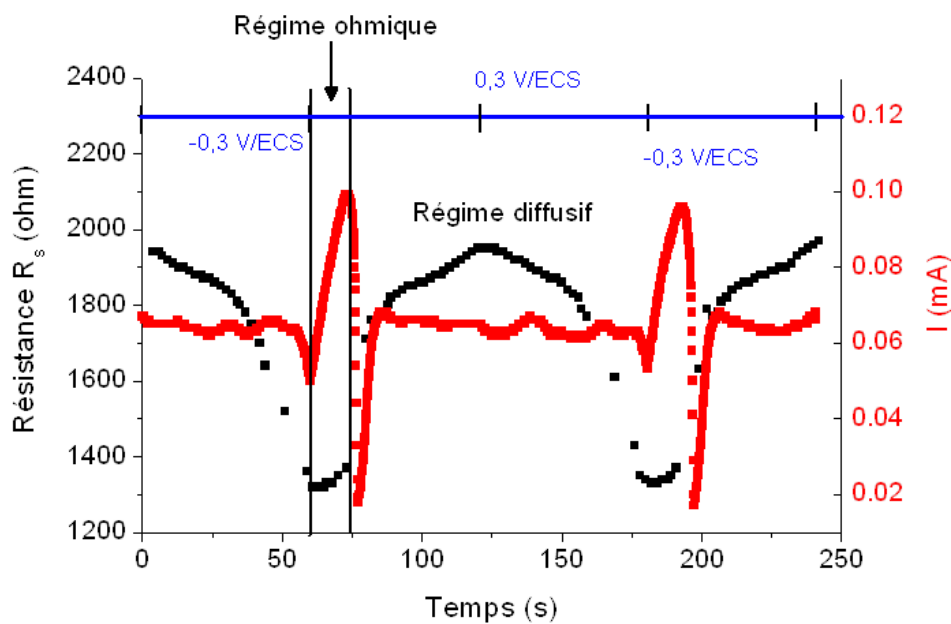


Figure IV-16 : Evolution du courant (rouge) et de la résistance R_s (noir) en fonction du temps au cours du Balayage aller-retour en potentiel (bleu) pour une cavité de profondeur $X = 480 \mu\text{m}$ en milieu $\text{NaCl } 1 \text{ M}$ (R_s : impédance mesurée à 50 kHz).

Les valeurs de résistance de solution R_s , obtenues en régime ohmique d'oxydation, sont représentées dans la Figure IV-17, pour des profondeurs de cavité comprises entre $480 \mu\text{m}$ et $1,6 \text{ mm}$. On constate bien qu'il existe une relation linéaire entre la résistance et la profondeur de la cavité, en accord avec l'équation (IV.9).

Cette relation linéaire démontre que la résistivité de la solution varie peu avec la profondeur. On note par ailleurs une très faible augmentation de R_s d'un cycle à l'autre, pour une profondeur initiale donnée.

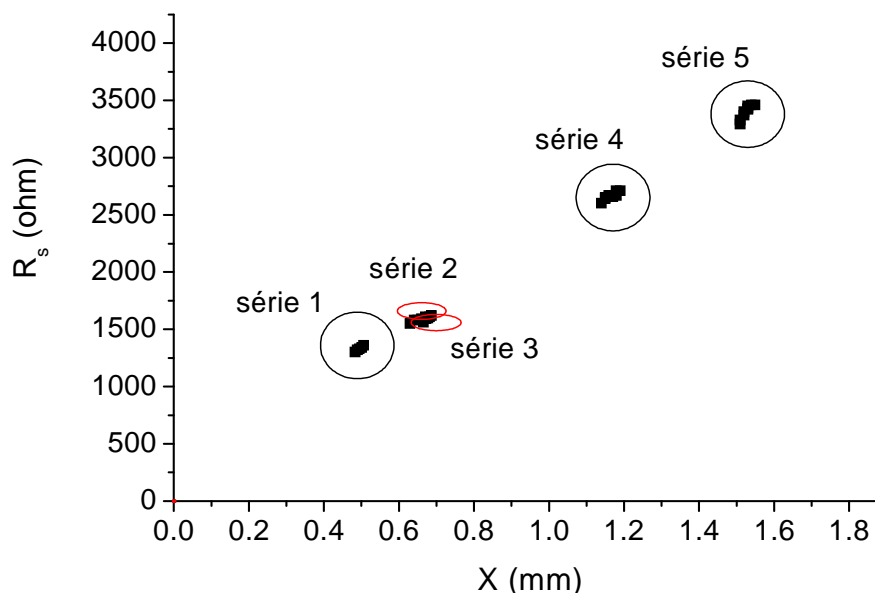


Figure IV-17 : Résistance R_s en fonction de la profondeur de cavité en milieu NaCl 1 M (R_s : impédance mesurée à 50 000Hz).

IV.6.b. Mesure par saut de potentiel

Une autre méthode a été utilisée pour mesurer la résistance totale en solution R_s . Il s'agit de la méthode par saut de potentiel. Il s'agit d'effectuer une série de sauts de potentiel pour différentes profondeurs de cavités. Pour chaque profondeur, on obtient une relation linéaire entre le courant i_{pic} et le potentiel imposé. Le facteur de proportionnalité correspond à la résistance totale R_s . La procédure détaillée est la suivante :

- le potentiel est imposé à 0,3 V/ECS afin de dissoudre le métal jusqu'à la profondeur visée. Le courant, quasi-stationnaire, est contrôlé par la diffusion ;
- le potentiel est ensuite maintenu à - 0,3 V/ECS pendant 5 secondes pour dissoudre le film salin ;

- un saut de potentiel est ensuite imposé à 0,3 V/ECS pendant 20 secondes. Le potentiel est suffisamment élevé pour que la solution soit sursaturée et qu'un film salin précipite à la surface du métal. Le système revient à un régime contrôlé par la diffusion.
- Après 20 secondes, on ramène le potentiel à - 0,3 V/ECS et on le maintient pendant 5 secondes à cette valeur ;
- Les deux étapes précédentes sont reproduites pour des sauts de potentiels à 0,2 V/ECS et 0,1 V/ECS.

La totalité de cette séquence est répétée pour plusieurs profondeurs. La Figure IV-18 décrit les changements de potentiels, avec la réponse en courant correspondante.

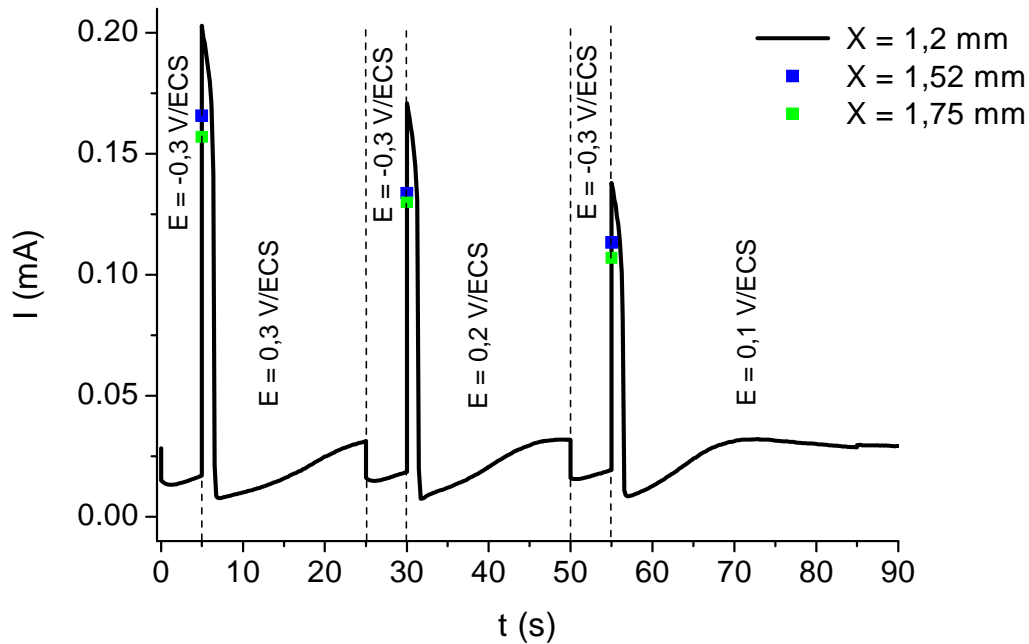


Figure IV-18 : Courbe typique de réponse en courant durant les sauts de potentiel de différentes amplitudes pour une électrode de fer, 250 μm de diamètre, NaCl 1 M ($X = 1,2 \text{ mm}$ à $X = 1,75 \text{ mm}$).

On retrouve les mêmes tendances que celles décrites par Isaacs [101]. On observe ainsi que :

- le temps de sursaturation, avant la précipitation du film salin (pour $i = i_{pic}$), augmente quand le potentiel diminue ;

- le courant i_{pic} diminue quand le potentiel imposé diminue ;
- le courant i_{pic} diminue quand la profondeur de la piqure augmente.

Pour chaque profondeur, la valeur du saut potentiel est reportée en fonction du pic de courant mesuré. La résistance de la solution R_s en l'absence de film salin est obtenue d'après la pente

$$\frac{\Delta E}{\Delta I_{pic}}.$$

Les valeurs des résistances mesurées, en l'absence de film salin à la surface du métal, ont été ajoutées à celles obtenues préalablement par mesure de l'impédance électrochimique (Figure IV-19).

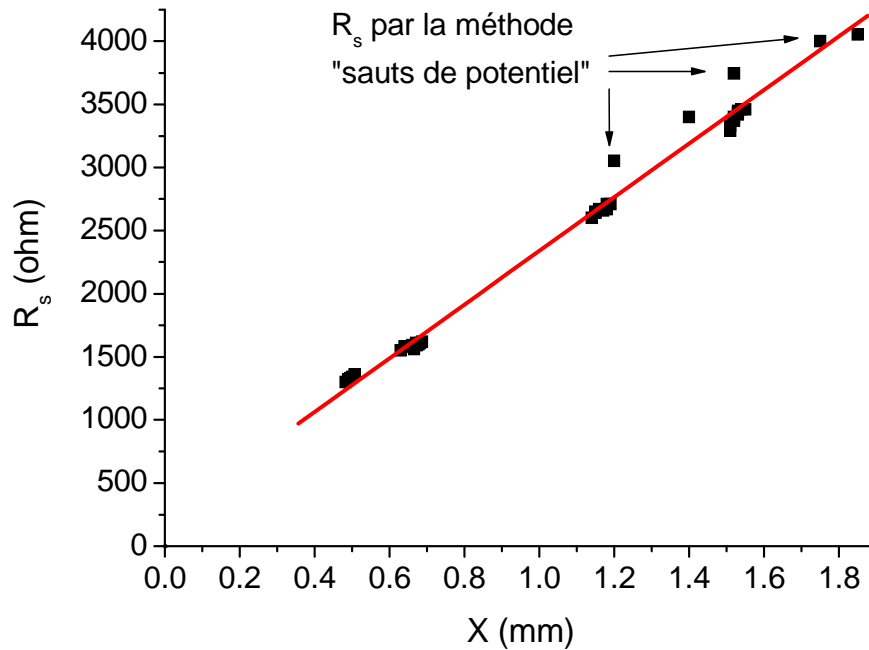


Figure IV-19 : Résistance totale en fonction de la profondeur de la piqure pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μ m de diamètre en milieu NaCl 1 M.

Les deux méthodes donnent des valeurs de résistance comparables. Les valeurs moins élevées (10 % environ) obtenues par impédance s'expliquent sans doute par une sous-estimation du courant de pic due à une fréquence d'acquisition trop faible.

Une régression linéaire a été effectuée sur l'ensemble des résultats pour obtenir la relation entre la résistance totale et la profondeur de piqure :

$$R_s = 2126 * X(mm) + 212 \quad (IV.12)$$

Le premier terme correspond à la résistance R_{int} donnée par la relation (IV.9). Le second terme correspond à la résistance R_{ext} , donnée par la relation (IV.10). Considérant un rayon de cavité de 125 μm , on obtient les valeurs suivantes de résistivité : $\rho_{int} = 10,4 \text{ ohm.cm}$ et $\rho_{ext} = 10,6 \text{ ohm.cm}$. La conductivité dans la cavité ne semble donc pas du tout affectée par la présence de Fe^{2+} .

La méthode par saut de potentiel pour déterminer R_s est cependant plus coûteuse en temps de calcul que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Elle procède en effet par mesures indirectes. La technique EIS permet de déterminer la résistance totale non seulement sans film salin à la surface du métal, mais aussi après sa formation. On peut donc en déduire la résistance du film salin. Ces mesures font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

IV.6.c. Propriétés du film salin

Précédemment, nous avons déterminé la résistance totale de la solution en l'absence de film salin. A présent, nous allons identifier les propriétés du film salin en calculant :

- la valeur de la résistance supplémentaire R_{fs} apportée par le film salin formé ;
- l'épaisseur du film salin.

IV.6.c.i. Résistance du film salin

Pour une profondeur de cavité donnée, on peut suivre l'évolution de l'impédance à haute fréquence, correspondant à la résistance totale de la solution pendant un cycle de voltamétrie complet. L'évolution de la résistance totale R_s au cours de cinq cycles de voltamétrie, et pour trois profondeurs de cavité a été reportée dans la Figure IV-20. Au cours du régime ohmique, R_s est à peu près constante et indépendante du potentiel.

Pendant le régime contrôlé par la diffusion, tout changement de la résistance est dû uniquement à la résistance du film salin, avec des variations de résistance suivant son épaisseur. La valeur de la résistance du film salin à un potentiel est alors donnée par la formule générale :

$$R_{fs} = R_{s_2} - R_{s_1}, \text{ avec } R_{s_2} \text{ variable en fonction du potentiel appliqué} \quad (\text{IV.13})$$

Si l'on se réfère à la Figure IV-16 (b), R_{s_1} est la résistance totale mesurée au cours du régime ohmique, c'est-à-dire en l'absence de film salin. C'est la valeur minimale de R_s pour une profondeur de cavité donnée. R_{s_2} est la résistance totale mesurée au cours du régime contrôlé par la diffusion, c'est-à-dire en présence du film salin. La valeur maximale de R_s correspond à la résistance mesurée au potentiel le plus anodique, c'est-à-dire lorsque le film salin a atteint son épaisseur maximale ($R_{s_2} = R_{s_2, \max}$). La résistance maximale du film salin est alors donnée par l'équation suivante :

$$R_{fs, \max} = R_{s_2, \max} - R_{s_1} \quad (\text{IV.14})$$

Cette valeur est quasiment constante d'un cycle à l'autre. Ainsi, on obtient les valeurs moyennes pour $R_{fs, \max}$ de 710 Ω , 865 Ω et 910 Ω , respectivement pour des cavités de 485 μm , 1,1 mm et 1,5 mm de profondeurs. L'augmentation de $R_{fs, \max}$ laisse supposer que le film salin s'épaissit quand la profondeur de la cavité augmente.

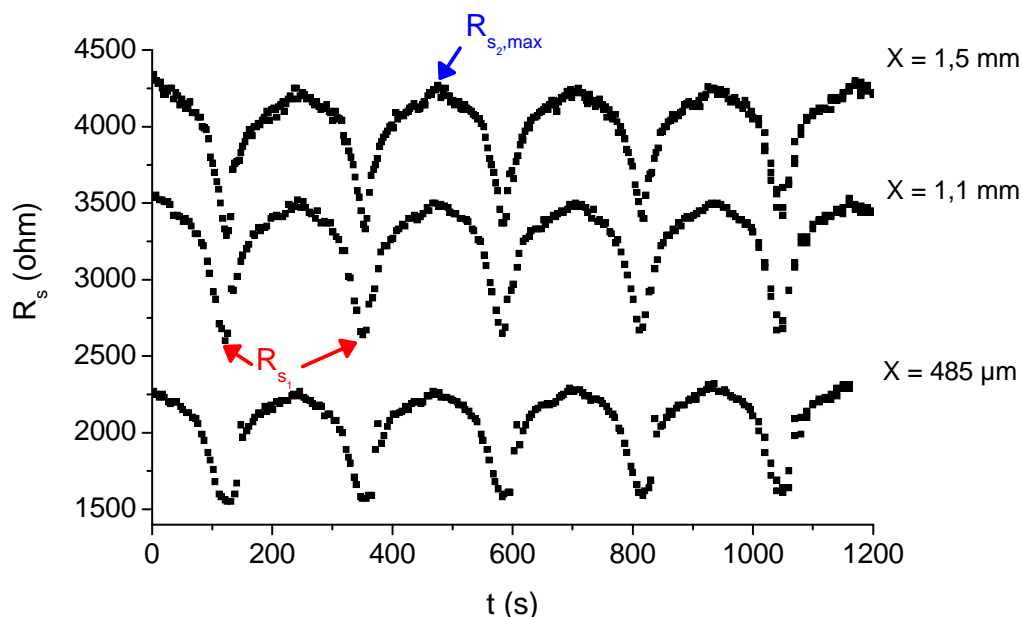


Figure IV-20 : Résistance totale mesurée au cours de voltamétries cycliques pour des cavités de différentes profondeurs X en milieu NaCl 1 M.

Ces résultats sont en accord avec les études de Danielson [105]. L'auteur a étudié les propriétés des films salins sur le nickel en milieu HCl 0,5 M à partir d'électrodes occluses similaires. D'une part, les valeurs de résistance de film salin sont comparables : entre 400 Ω et 1000 Ω pour des piqûres de profondeurs comprises entre 430 μm à 1,37 mm. D'autre part, l'épaisseur du film salin peut atteindre une épaisseur maximale de 11 μm . Les calculs d'épaisseur de film salin sur le fer, présentés dans la partie suivante se sont inspirés de la méthode décrite par Danielson [105].

IV.6.c.ii. Epaisseur du film salin

Le but de cette partie est de déterminer l'évolution de l'épaisseur du film salin à la surface de l'électrode occluse, en fonction du confinement et du potentiel. Ces calculs nous permettront de conclure sur l'influence du film salin sur la vitesse d'oxydation quand la longueur de la cavité augmente.

Pour les électrodes de fer (99,5 %), la variation de la résistance en fonction du potentiel présente deux pentes différentes (Figure IV-21). Il existerait alors deux régimes de formation du film salin en fonction de la plage de potentiel imposé.

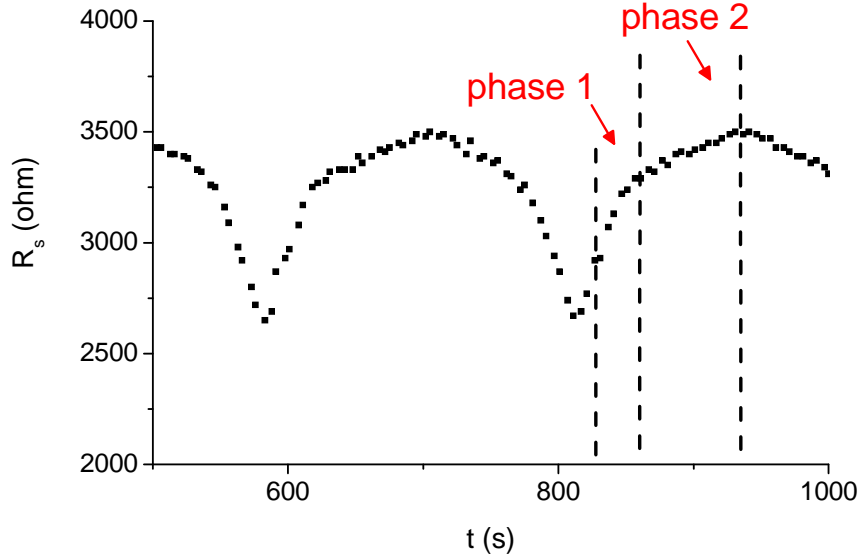


Figure IV-21: Résistance totale mesurée au cours de voltamétries cycliques pour une cavité de $X = 1,1$ mm de profondeur en milieu NaCl 1 M.

Si l'on suppose qu'il n'y a aucun gradient de concentration dans le film salin, la saturation étant atteinte en tout point du film, alors le transport des ions ferreux au travers du film salin ne s'effectue que par migration. En admettant que tout changement de résistance, quand le potentiel augmente, est dû uniquement à la variation de l'épaisseur du film salin, la densité de courant i_{fs} à travers le film salin et d'après la loi d'Ohm, s'exprime par [6] :

$$i_{fs} = \frac{1}{\rho_s} \frac{d\Phi_{fs}}{de} \quad (\text{IV.15})$$

avec :

- $\Phi_{fs} = E - \Phi_c$: différence de potentiel à travers le film salin ; E est le potentiel extérieur (imposé) et Φ_c est la différence de potentiel entre l'interface film/solution et l'électrode de référence (en Volt) ;

- ρ_s : résistivité d'une solution saturée en chlorure de fer (en Ohm.cm) ;
- e : épaisseur du film salin.

En considérant un gradient de potentiel constant dans le film salin, l'équation (IV.15) devient :

$$i_{fs} = \frac{1}{\rho_s} \frac{\Delta\Phi_{fs}}{\Delta e} \quad (\text{IV.16})$$

En exprimant la résistivité par rapport à la résistance du film salin R_{fs} ($\rho_s = \frac{R_{fs}A}{e}$), on obtient :

$$i_{fs} = \frac{e}{R_{fs} * A} \frac{\Delta\Phi_{fs}}{\Delta e} \quad (\text{IV.17})$$

- A : aire de l'électrode ;
- R_{fs} : résistance à travers le film salin.

d'où l'expression du film salin à une profondeur X connue :

$$e = (A * i_{fs}) R_{fs} \frac{\Delta e}{\Delta\Phi_{fs}} \quad (\text{IV.18})$$

soit

$$e = I_{\text{lim}} * R_{fs} \frac{\Delta e}{\Delta\Phi_{fs}} \quad (\text{IV.19})$$

L'inverse du gradient de potentiel électrique, $\left(\frac{\Delta e}{\Delta\Phi_{fs}} \right)$, peut se décomposer selon :

$$\left(\frac{\Delta e}{\Delta\Phi_{fs}} \right) = \frac{\Delta Q / \Delta R_{fs}}{(\Delta\Phi_{fs} / \Delta R_{fs}) * (\Delta Q / \Delta e)} \quad (\text{IV.20})$$

avec :

- $\Delta Q / \Delta R$ en C/Ω : quantité de charge par unité de résistance, pendant la dissolution du film salin (au cours du balayage « retour » d'un cycle de voltamétrie, des potentiels anodiques vers les potentiels cathodiques). Cette charge est calculée en intégrant le courant limite i_{lim} par rapport au temps, sur le pallier de diffusion. Une moyenne calculée sur une vingtaine de cycles, donne des valeurs de $(\Delta Q / \Delta R)_1 = 6,99.10^{-6} C/\Omega$ (phase 1 de la croissance du film) et $(\Delta Q / \Delta R)_2 = 1,87.10^{-5} C/\Omega$ (phase 2 de la croissance du film).
- $\Delta Q / \Delta e = \frac{A\rho Fz}{M} = 2,36 C/cm$: charge par unité d'épaisseur de film ; A est l'aire de l'électrode ; $\rho = 3,16 g/cm^3$ est la densité de $FeCl_{2(s)}$; F est la constante de Faraday ; $z = 2$ est la valence ; et $M = 126,75 g/mol$ est la masse molaire de $FeCl_{2(s)}$.
- $(\Delta \Phi_{fs} / \Delta R_{fs})$ en mV/Ω : gradient de potentiel à travers le film salin. On rappelle le calcul de la résistance du film salin en régime de diffusion : $R_{fs} = R_{s_2} - R_{s_1}$, avec R_{s_1} la résistance totale de la solution avant précipitation du film salin, est une constante pour une profondeur de cavité connue ; R_{s_2} est la résistance totale en solution en présence d'un film salin et augmente avec le potentiel ; $\Phi_{fs} = E - \Phi_c$, E est le potentiel imposé et Φ_c , déterminé à $R_s = R_{s_1}$, est une constante pour une profondeur de cavité connue. Ainsi, pour une cavité de $660 \mu m$ de profondeur par exemple, la Figure IV-22 montre que l'on obtient une pente $(\Delta \Phi_{fs} / \Delta R_{fs})_1 = 1,75 mV/\Omega$, pendant la première phase de croissance du film salin (phase 1 dans la Figure IV-21).

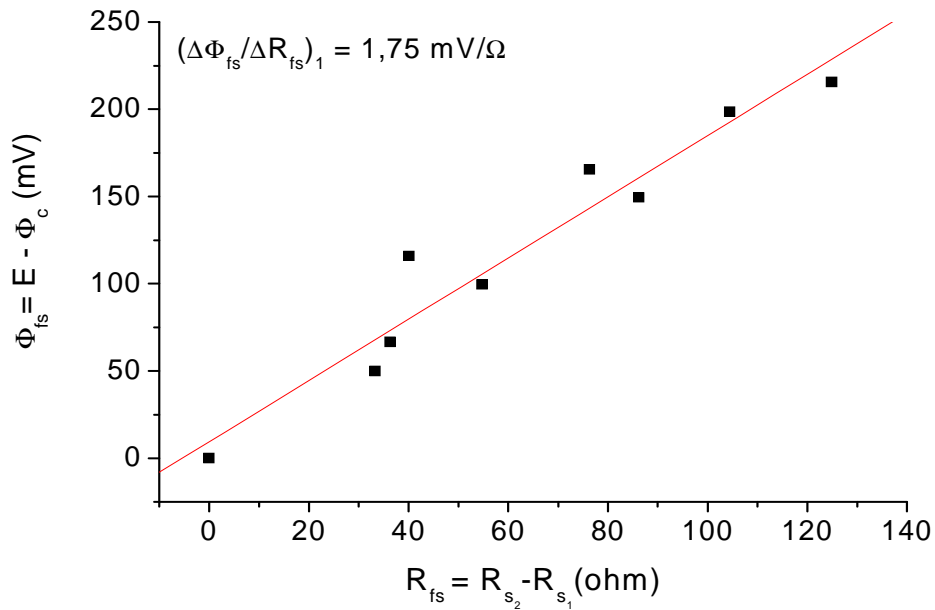


Figure IV-22 : Différence de potentiel à travers le film salin en fonction de la résistance, pour une cavité de 660 μm de profondeur dans le cas d'une électrode de fer (99,5 %) (phase 1 de la croissance du film salin).

Le Tableau IV-3 rassemble les épaisseurs de film salin calculées à un potentiel donné à partir d'un cycle de voltamétrie obtenu pour une cavité d'environ 660 μm de profondeur.

Tableau IV-3 : Calcul de l'épaisseur du film salin pour une profondeur de cavité de 660 μm (pendant les phases 1 et 2 de la croissance du film).

E (mV/ECS)	R_s (Ohm)	R_{fs} (Ohm)	$i_{fs} = i_{lim}$ (mA)	e (μm)
-0,1259	1988	398,2	0,0573	1,90
-0,0928	2036,6	446,8	0,0559	2,08
-0,076	2054,8	465	0,0557	2,16
-0,0426	2104,7	514,9	0,0564	2,42
-0,0258	2135,4	545,6	0,0569	2,59
0,1341	2213,7	624,2	0,058	2,67
0,1507	2216,7	627,2	0,058	2,67
0,1837	2235,2	645,7	0,0579	2,71
0,2336	2266,6	677,1	0,0581	2,79
0,2827	2284,8	695,3	0,058	2,84
0,2997	2305,3	715,8	0,0583	2,89

La variation de l'épaisseur de film salin sur le palier de courant i_{lim} a été tracée en fonction du potentiel imposé (Figure IV-23). Le film salin croît d'abord rapidement (phase 1). Ensuite, son épaisseur est pratiquement indépendante du potentiel (phase 2). Cette interprétation nécessite vraisemblablement une vérification, grâce à des essais de voltamétrie cyclique et des mesures d'impédance complémentaires.

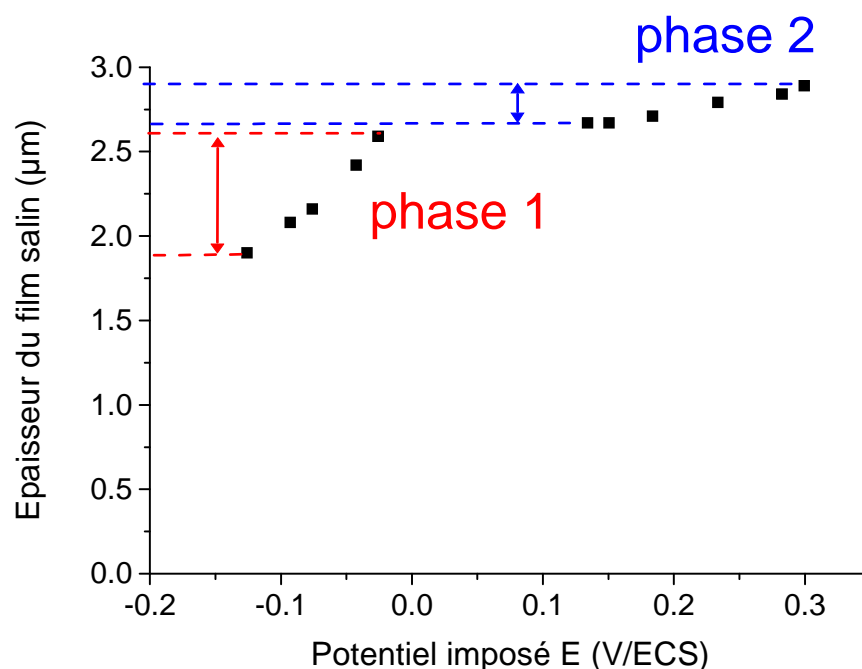


Figure IV-23: Variation de l'épaisseur de film salin en fonction du potentiel imposé pour une cavité de 660 μm de profondeur de piqûre dans le cas d'une électrode de fer (99,5 %).

Les valeurs d'épaisseurs du film salin, jusqu'à 3 μm, sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour les films formés sur du nickel. Danielson obtient une épaisseur de film sur le nickel de 1,3 μm pour un potentiel appliqué de 300 mV, et une épaisseur de 3,1 μm pour un potentiel appliqué de 900 μm [105].

Bien que la méthode de calcul soit contraignante, mesurer le rapport $(\Delta\Phi_{fs} / \Delta R_{fs})$, inversement proportionnel à l'épaisseur du film salin, permet de calculer son épaisseur. La Figure IV-24 présente le rapport $(\Delta\Phi_{fs} / \Delta R_{fs})$ en fonction de X^{-1} pour cinq profondeurs de cavité. Ce graphe met en évidence la diminution de $(\Delta\Phi_{fs} / \Delta R_{fs})$ lorsque la profondeur X de cavité croît.

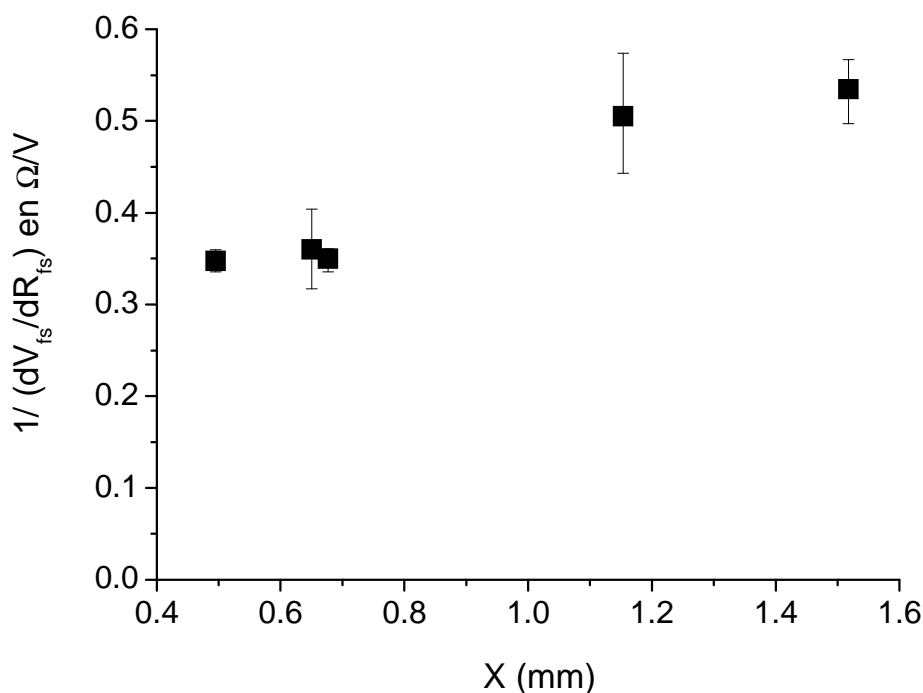


Figure IV-24 : Gradient de potentiel en fonction de la profondeur X de la cavité, pour cinq voltamétries cycliques, dans le cas d'une électrode de fer (99,5 %) en milieu NaCl 1 M.

IV.7. Bilan

Les expériences conduites sur des électrodes en fer conçues selon la géométrie « lead-in-pencil », ont permis de reproduire les conditions chimiques du milieu dans lequel se produit une dissolution locale confinée. L'interprétation des courbes de voltamétrie cyclique sur ce type d'électrode sont en accord avec les résultats de la littérature et confirment les changements de régime de dissolution en fonction de la présence ou non d'un film salin à la surface du métal.

Avant précipitation du film salin

La dissolution de l'électrode de fer (99,5 % de pureté) est affectée par la chute ohmique dans la cavité. Plus la cavité est profonde, plus la résistance à l'intérieur augmente et plus le potentiel de précipitation sera faible. Pour des cavités de 500 μm à 1,5 mm de profondeur environ, les mesures par EIS révèlent des résistances comprises respectivement entre 1, 3 et 3,5 k Ω . La simulation de ce régime a permis d'estimer que la concentration de

sursaturation en ions ferreux était supérieure à la concentration théorique d'un facteur 1,5 environ.

Après formation du film salin

La sursaturation en ions ferreux à la surface de l'électrode entraîne la précipitation d'un film salin. Le courant chute alors de 30 % environ par rapport au courant de pic (au moment de la précipitation). A l'état stationnaire, il atteint la valeur i_{lim} , indépendante du potentiel. C'est le transport de matière (migration dans le film et diffusion vers l'extérieur de la cavité) qui limite le courant de dissolution. Le confinement facilite la précipitation du film salin de plus en plus épais. Sa résistance électrique augmente et vaut entre 700 et 900 Ohm, pour des cavités de profondeurs respectives entre 485 μm et 1,1 mm. Par conséquent, la valeur limite du courant diminue avec la profondeur de la cavité. En d'autres termes, la cinétique de dissolution du fer est réduite avec le confinement de la piqûre. La simulation de la croissance d'une cavité permet d'obtenir une description de la chimie locale du milieu. En effet, le pH, les concentrations ioniques, le potentiel en solution..., sont des données difficilement accessibles expérimentalement.

Les calculs de résistance induite par le film salin ont notamment permis d'estimer des épaisseurs de quelques microns (3 μm environ pour une cavité de 660 μm de profondeur).

Le chapitre suivant vise, non plus à considérer l'évolution d'une piqûre à potentiel imposé, mais à simuler une situation de corrosion plus proche de la réalité en prenant en compte la surface externe dans l'étude des processus de corrosion.

CHAPITRE V

SIMULATION DE LA PROPAGATION DE LA CORROSION

PAR PIQUES EN POTENTIEL LIBRE

CHAPITRE V

SIMULATION DE LA PROPAGATION DE LA CORROSION PAR PIQUES EN POTENTIEL LIBRE

Aux *Chapitres III* et *IV*, la vitesse de propagation d'un défaut, qu'il soit du type piqure hémisphérique ou électrode au fond d'une cavité cylindrique (« lead-in-pencil »), était contrôlée par le potentiel imposé par un potentiostat. L'intérieur de la piqure était supposé, quant à lui, totalement désaéré. Différentes tendances de l'évolution morphologique d'un défaut de type piqure hémisphérique ont été dégagées, afin de pouvoir les intégrer dans des raisonnements venant ou non confirmer certaines approches semi-empiriques de la littérature [106]. Les simulations ont permis de prédire l'apparition de chlorure de fer en fond de piqure et de montrer son rôle sur la vitesse de corrosion.

Dans la réalité, la réduction se déroulant sur la surface cathodique à proximité du site de corrosion localisée peut être insuffisante pour alimenter la propagation de la piqure, en raison d'une vitesse trop lente (limitation cinétique) ou d'une chute ohmique élevée entre les surfaces anodique et cathodique. Par ailleurs, le couplage chimique entre ces deux zones doit être considéré. En effet, l'alcalinisation, résultant de la réduction de l'oxygène dissous sur la surface externe, couplée à la dissolution active du site de corrosion, peut conduire à la formation de produits de corrosion (oxydes, hydroxydes...), susceptibles de ralentir la vitesse de propagation. C'est pourquoi, le couplage entre le site de corrosion localisée et la surface externe doit aussi être considéré dans sa globalité, dans un modèle numérique.

Enfin, la surface externe au site de corrosion localisée subit aussi une oxydation (régime de corrosion généralisée) pendant toute la durée du stockage. Cette partie porte donc sur l'effet de la surface externe, qui intervient dans la corrosion par couplage. Nous simulerons la corrosion localisée en potentiel libre en condition aérée, en faisant l'hypothèse que la réduction de l'oxygène est la seule réaction cathodique possible sur la surface externe.

V.1. Limitation de la corrosion par le courant cathodique externe

V.1.a. Présentation du modèle de couplage

Dans cette partie du travail, nous présentons la simulation d'une corrosion galvanique entre une piqûre et la surface externe adjacente. Rappelons qu'en situation de couplage, l'égalité des courants anodique et cathodique doit être respectée, soit $\Sigma I_a = \Sigma I_c$. Par rapport aux modèles des chapitres précédents, une espèce supplémentaire est prise en compte : l'oxygène, dont la réduction s'effectue sur la surface externe adjacente à la piqûre. Dans la pratique, cette surface cathodique pourrait correspondre au métal recouvert d'une couche de magnétite. Cette réduction cathodique est justifiée car on peut assimiler la surface externe à une couche de magnétite conductrice. En fait, on suppose que la surface externe est le siège de la seule réduction de l'oxygène (I_{O_2}). Le courant anodique reste le courant d'oxydation de Fe^{II} (I_{Fe}) sur les parois de la piqûre. La Figure V-1 résume la situation de couplage envisagée dans notre étude.

Pour être complète, cette simulation nécessiterait d'intégrer l'espèce Fe^{III} , issue de l'oxydation homogène du Fe^{II} par O_2 (dissous). Les effets de cette réaction sur le processus de couplage seront abordés ultérieurement.

La Figure V-2 représente le maillage du milieu électrolytique associé à la situation de couplage simulée. Les modèles ont été considérés selon une géométrie 2D-axisymétrique. On suppose que la géométrie du système correspond à des électrodes concentriques. Le rayon de piqûre R_{pit} est de $50\ \mu\text{m}$. L_c est le rayon extérieur de la cathode. L'électrolyte est une solution de chlorure de sodium 0,1 M. L'épaisseur δ de la couche de diffusion est de $500\ \mu\text{m}$. L'épaisseur h d'électrolyte est de 2 mm.

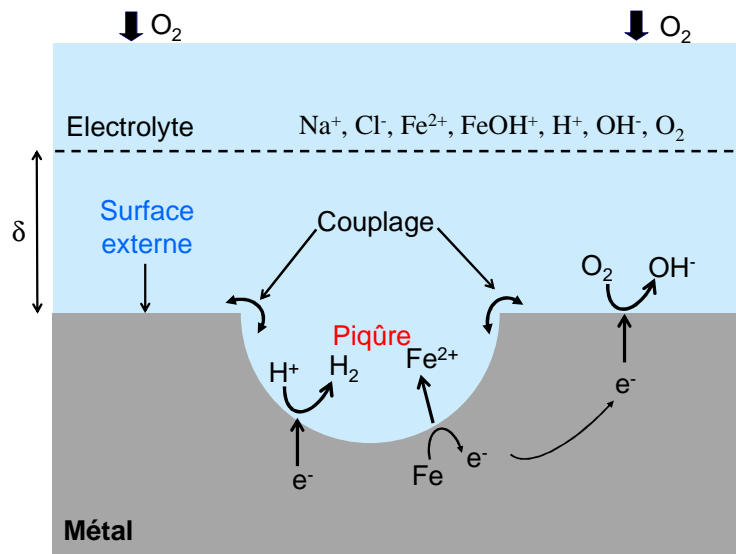


Figure V-1 : Représentation de la situation de couplage envisagée dans les simulations (δ est l'épaisseur de la couche de diffusion).

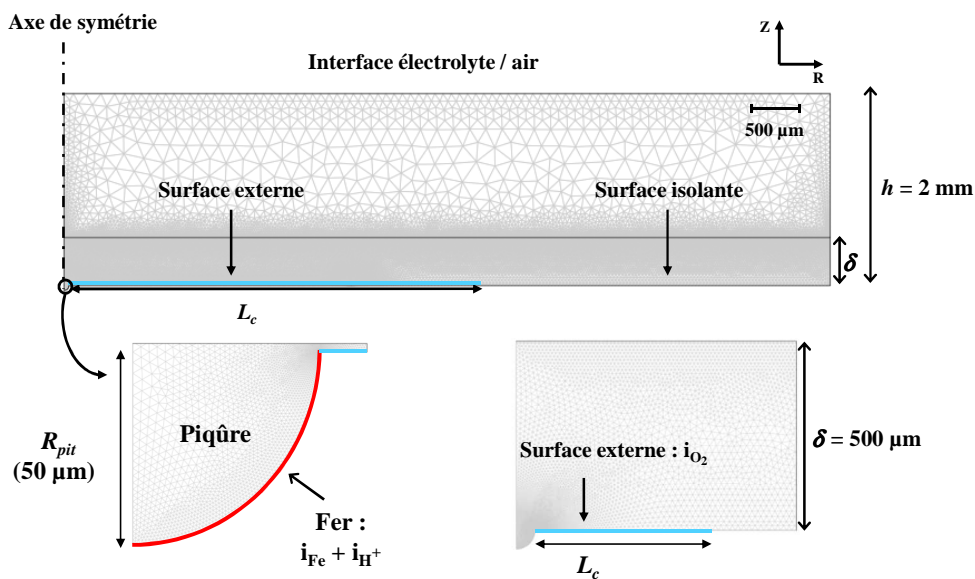


Figure V-2 : Géométrie du modèle avec le maillage du domaine, h est l'épaisseur d'électrolyte et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion.

Deux modèles de corrosion localisée en potentiel libre et en régime stationnaire sont envisagés dans ce chapitre : le modèle *Galva* et le modèle *Galva_εDiff*. Ils diffèrent par la valeur des coefficients de diffusion utilisés. Dans le modèle *Galva*, le coefficient de diffusion de chaque espèce est identique en tout point de l'électrolyte. Ces coefficients de diffusion D_i sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Dans le modèle *Galva_εDiff*, le comportement d'une piqûre colmatée par des produits de corrosion est simulé en multipliant tous les coefficients de diffusion à l'intérieur de la piqûre par un coefficient de porosité ε . L'ensemble des conditions aux limites et du sous-domaine est décrit dans les modèles *Galva* (Tableau II-17) et *Galva_εDiff_fixe* (Tableau II-18). Le Tableau V-1 résume leurs principales caractéristiques.

Tableau V-1 : Description des modèles de corrosion localisée en potentiel libre et en régime stationnaire.

	Modèle	
	<i>Galva</i>	<i>Galva_εDiff</i>
Densité de courant (fonction du potentiel d'électrode $V_m - \Phi$)	Surface externe : i_{O_2}	
	Paroi de la piqûre : $i_{Fe} + i_{H^+}$	
Coefficient de diffusion	Electrolyte extérieure : D_i	
	<u>Cavité :</u> D_i	<u>Cavité colmatée + opercule :</u> $D_i' = \varepsilon * D_i$ $\varepsilon = 1; 0,1 \text{ ou } 0,001$

Les simulations réalisées ont pour objectif de mettre en évidence l'effet du couplage sur le courant de corrosion, notamment en modifiant la géométrie de la surface cathodique. Nous déterminerons quels sont les produits de corrosion susceptibles d'apparaître et leur incidence sur la vitesse de propagation de la corrosion localisée.

V.1.b. Détermination du courant de couplage

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le courant et le potentiel de couplage, dans le cas d'un processus de corrosion galvanique.

La méthode la plus simple consiste à tracer un diagramme d'Evans dans lequel on considère une loi de Tafel pour la réaction anodique. La densité de courant cathodique de réduction de O_2 , égale à la densité de courant de couplage, est donnée par la relation suivante, en régime stationnaire :

$$i_{lim} = \frac{nFD_{O_2}C_{O_2}}{\delta} \quad (V.1)$$

avec :

- n : nombre d'électrons impliqués dans la réduction de l'oxygène ($n = 4$)
- F : constante de Faraday ($F = 96483 \text{ C.mol}^{-1}$)
- D_{O_2} : coefficient de diffusion de l'oxygène ($D_{O_2} = 2,4.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)
- C_{O_2} : solubilité de l'oxygène à 25°C ($C_{O_2} = 0,26 \text{ mol.m}^{-3}$)
- δ : épaisseur de la couche de diffusion ($\delta = 500 \text{ }\mu\text{m}$)

Pour une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$, soit une surface de $0,283 \text{ cm}^2$, on obtient un courant limite $I_{lim} = 13,6 \text{ }\mu\text{A}$. Cette approche est valable uniquement dans le cadre d'un régime stationnaire ($\delta = \text{constante}$), et en l'absence de limitation ohmique entre les deux sites anodique et cathodique. Par ailleurs, l'équation (V.1) considère une diffusion unidirectionnelle, ce qui reste une bonne approximation uniquement au centre d'une macro-électrode. La simulation numérique permet de pallier ces limitations.

La Figure V-3 représente le diagramme d'Evans construit à partir des courbes de polarisation anodique (sur la piqûre) et cathodique (sur la surface externe) simulées au moyen des modèles 2D *Pola_Fe* (cf. Tableau II-11) et *Pola_O2* (cf. Tableau II-12). L'intersection des courbes anodique et cathodique permet de déterminer le potentiel et le courant de couplage : $E_{coup} \approx -440 \text{ mV}$ et $I_{lim} = 15,7 \text{ }\mu\text{A}$ pour une valeur de $L_C = 3 \text{ mm}$. La valeur du courant de couplage est assez proche de celle calculée théoriquement à l'aide de l'équation (V.1). Ceci confirme la pertinence des lois cinétiques choisies pour la simulation de la corrosion galvanique de ce chapitre. Comme nous allons le voir par la suite, la valeur légèrement plus élevée de I_{lim} , par rapport au calcul théorique, peut être attribuée à l'ajout d'une composante tangentielle de diffusion de O_2 sur les bords de la cathode.

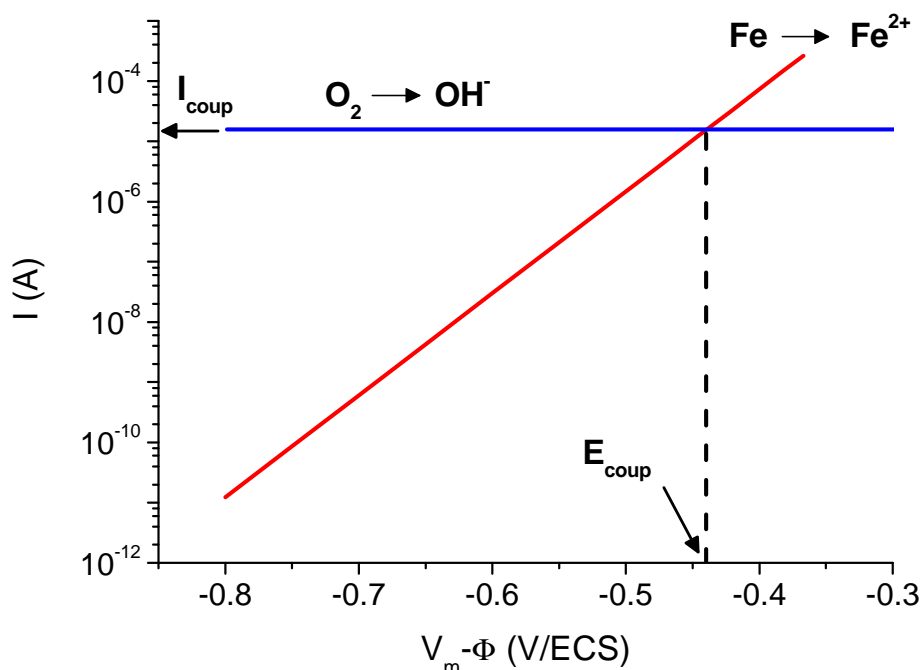


Figure V-3 : Diagramme d'Evans simulé, dans le cas d'une piqûre de 50 μm rayon ($S_A = 0,0157 \text{ mm}^2$) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($S_c = 0,28 \text{ cm}^2$), (modèles Pola_Fe et Pola_O_2).

La détermination la plus rigoureuse du potentiel et du courant de couplage consiste à concevoir un même modèle prenant en compte le site de corrosion localisée et la surface cathodique adjacente. Cette approche, développée dans ce chapitre au moyen du modèle *Galva* (cf. Tableau II-16), a l'avantage de limiter le courant de couplage à la valeur du courant limite cathodique disponible, fonction de la conductivité du milieu. On obtient ainsi la distribution des densités de courant anodique et cathodique le long des surfaces anodique et cathodique respectivement (Figure V-4). L'intégration de la densité de courant sur chaque surface donne des courants anodique et cathodique identiques, et correspondant au courant de couplage. Ainsi, pour $L_C = 3 \text{ mm}$, on obtient $I_{\text{coup}} \approx 15,6 \mu\text{A}$.

Il est intéressant de noter que la densité de courant est toujours plus importante en bouche de piqûre qu'en fond. Nous l'avons également constaté dans la majorité des cas pour la piqûre en potentiel imposé (cf. Chapitre I). La chute ohmique semble donc, comme précédemment, contrôler la distribution de courant anodique à l'intérieur de la piqûre. Par ailleurs, le courant cathodique, déterminé pour une géométrie 2D à l'aide du modèle *Galva*, est plus élevé, en valeur absolue, sur les bords de la cathode.

Ce phénomène est la conséquence de la distribution ternaire (diffusion des espèces électroactives non négligeable), du courant cathodique, pour laquelle la composante tangentielle de diffusion de O_2 s'ajoute à la composante normale à la surface externe. Cet effet a par ailleurs été vérifié expérimentalement et simulé par Thébault et al. [107].

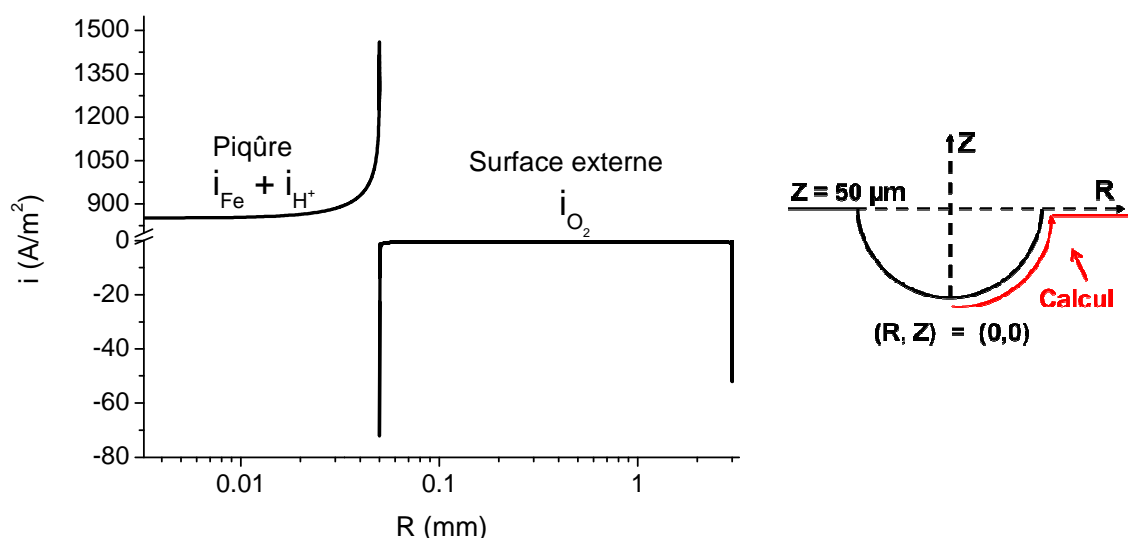


Figure V-4 : Densités de courant le long de la surface d'une piqûre de $50 \mu m$ rayon ($S_A = 0,0157 mm^2$) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 mm$ ($S_C = 0,28 cm^2$), (modèle Galva).

La valeur du potentiel de couplage $E_{coup} = V_m - \Phi$ (potentiel d'électrode tel qu'il pourrait être mesuré au moyen d'une microélectrode de référence) n'est pas la même en tout point du milieu électrolytique, car il dépend du potentiel électrostatique local. La Figure V-5 représente ainsi la distribution du potentiel d'électrode à différentes hauteurs h , variant de $25 \mu m$ à $2 mm$. On constate que pour des hauteurs millimétriques, le potentiel d'électrode ne varie quasiment pas. Pour des hauteurs très faibles ($h = 25 \mu m$), le potentiel varie également peu entre le centre de la piqûre ($E_{coup} = -0,425 V/ECS$) et la surface externe ($E_{coup} = -0,388 V/ECS$). Quoiqu'il en soit, il sera une donnée de sortie à analyser. En effet, comme l'ont montré Doig et Flewitt, la différence de potentiel observée entre deux surfaces, anodique et cathodique adjacentes est fonction croissante de la chute ohmique, conditionnée non seulement par la conductivité de l'électrolyte, mais aussi par son épaisseur [78].

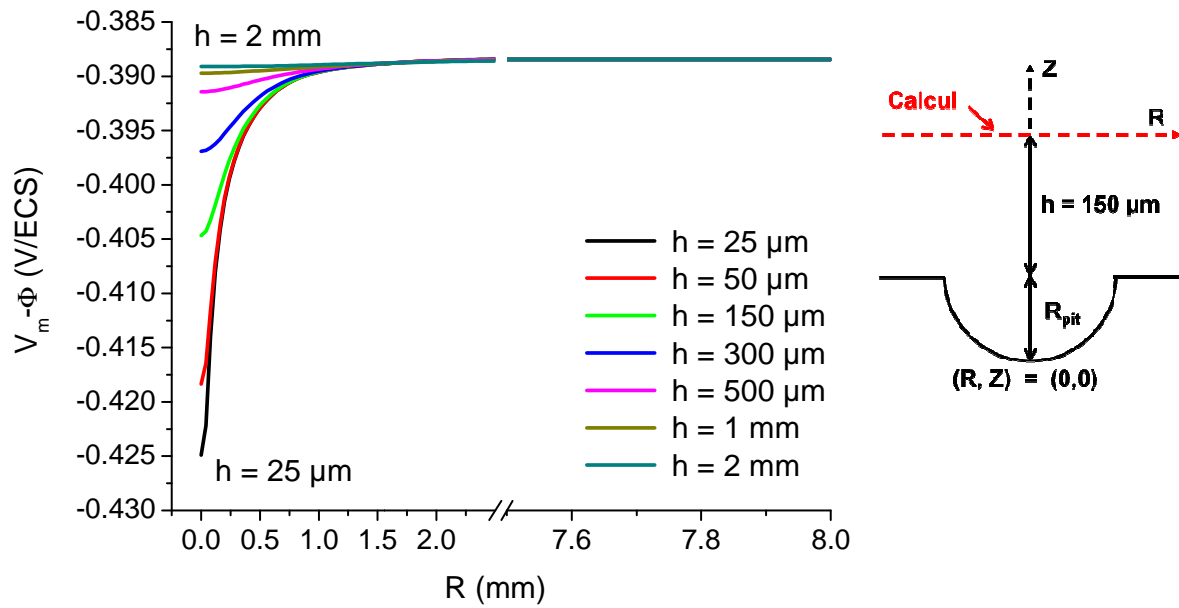


Figure V-5 : Profil radial du potentiel d'électrode à différentes hauteurs h , dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($S_A = 0,0157 \text{ mm}^2$) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($S_C = 0,28 \text{ cm}^2$), (modèle Galva).

Dans la suite de ce chapitre, le potentiel de couplage sera défini comme la valeur médiane du potentiel d'électrode mesuré à une hauteur $h = 150 \mu\text{m}$ de la surface externe. Cette hauteur correspond aux conditions expérimentales généralement utilisées dans le cadre de mesures de distribution de potentiels ou de courants [79]. Si l'on se réfère aux conditions de simulation utilisées dans la Figure V-5 E_{coup} varie de $-0,388 \text{ V/ECS}$ à $-0,405 \text{ V/ECS}$, soit une valeur médiane égale à $-0,396 \text{ V/ECS}$.

V.1.c. Influence du rapport de surface cathode/anode

Le rapport de surface entre la cathode (surface externe) et l'anode (piqûre) peut être déterminant dans le contrôle de la vitesse d'un processus de corrosion localisée. Par la suite, ce rapport sera nommé $RS_{C/A}$. Nous avons cherché à simuler son influence en calculant le potentiel, le courant de couplage et la distribution de pH le long des surfaces anodique et cathodique.

Trois rapports $RS_{C/A}$ significatifs ont été retenus pour un rayon de piqûre toujours égal à $50\text{ }\mu\text{m}$: $RS_{C/A} \approx 1800$ ($L_C = 3\text{ mm}$), $RS_{C/A} \approx 5000$ ($L_C = 5\text{ mm}$) et $RS_{C/A} \approx 9800$ ($L_C = 7\text{ mm}$). Le Tableau V-2 répertorie ces différents rapports en fonction de l'aire des surfaces anodique et cathodique.

Tableau V-2 : Rapports de surface cathode/anode ($RS_{C/A}$) en fonction de la géométrie étudiée.

R_{pit}	S_A	L_C	S_C	$RS_{C/A}$
$50\text{ }\mu\text{m}$	$0,0157\text{ mm}^2$	3 mm	$0,28\text{ cm}^2$	1800
		5 mm	$0,79\text{ cm}^2$	5000
		7 mm	$1,5\text{ cm}^2$	9800

La Figure V-6 représente une cartographie typique du potentiel d'électrode ($V_m - \Phi$) dans le milieu, pour un rapport $RS_{C/A} \approx 1800$. Le potentiel d'électrode intégré sur la surface cathodique vaut environ $-0,4\text{ /ECS}$. La valeur élevée de ce potentiel vient de l'absence de composante anodique sur la surface externe. Cette valeur de potentiel est cependant en accord avec le potentiel passif d'un acier au carbone au contact d'un milieu alcalin.

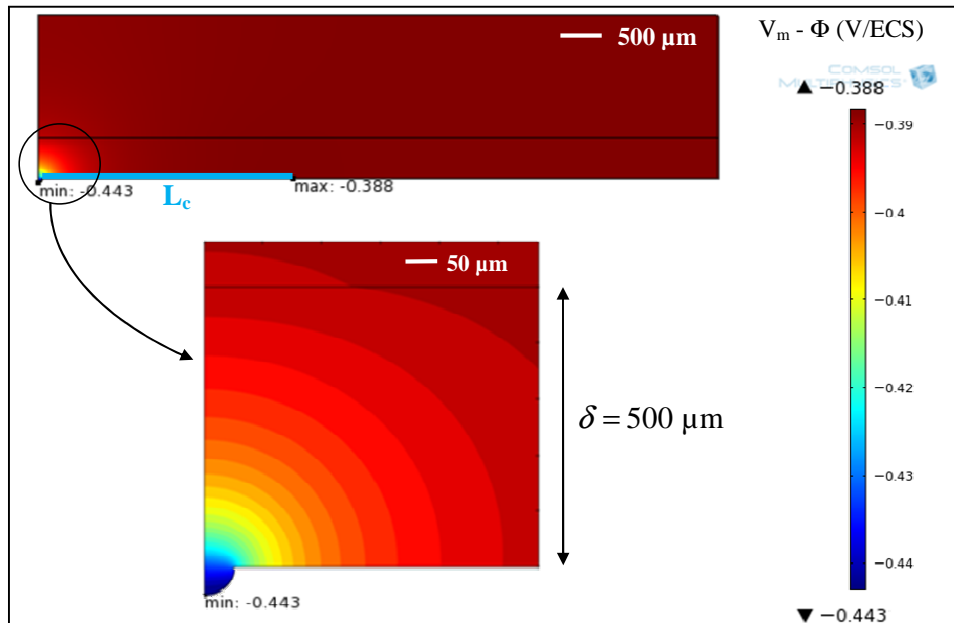


Figure V-6 : Cartographie du potentiel d'électrode ($V_m - \Phi$) dans le milieu dans le cas d'une piqûre de $50\text{ }\mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3\text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), (modèle Galva).

La Figure V-7 représente, pour chaque rapport $RS_{C/A}$, les profils de potentiel d'électrode normaux au centre de la piqûre. Le potentiel d'électrode n'est pas uniforme dans la piqûre. Cependant, cette variation reste très faible, en raison du faible diamètre de piqûre.

La Figure V-8 montre la distribution radiale du potentiel, à une hauteur $h = 150 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface externe, comme décrit précédemment. Le potentiel d'électrode n'est pas homogène sur toute la longueur mesurée. Il décroît légèrement à proximité du site de corrosion.

La Figure V-7 et la Figure V-8 mettent en évidence l'augmentation du potentiel de couplage quand le rapport $RS_{C/A}$ augmente. Par intégration de la densité de courant, on constate bien que le courant de couplage est également plus important avec l'augmentation de la surface cathodique. Les valeurs figurent dans le Tableau V-3. On remarque que les valeurs de densité de courant anodique dans la piqûre sont très élevées.

Conformément à ce que nous avons vu précédemment dans le cadre de la construction du diagramme d'Evans (cf. § V.1.b), l'augmentation de l'aire cathodique se traduit par une augmentation du courant cathodique disponible pour alimenter la réaction d'oxydation dans la piqûre. Dans ces conditions, la chute ohmique entre la piqûre et la surface cathodique externe n'est pas encore suffisante pour limiter la vitesse de propagation de la piqûre.

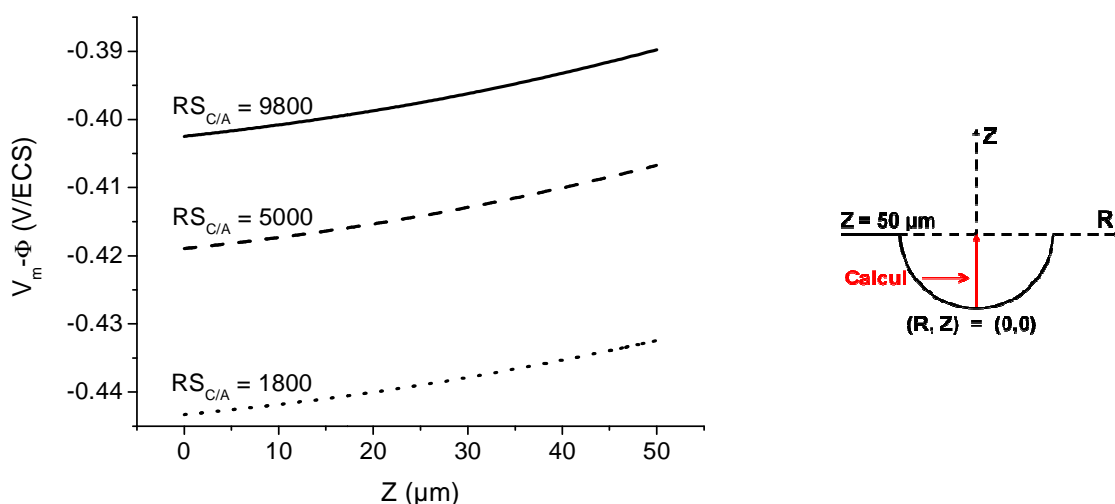


Figure V-7 : Profil normal de potentiel d'électrode selon $R = 0$, dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva).

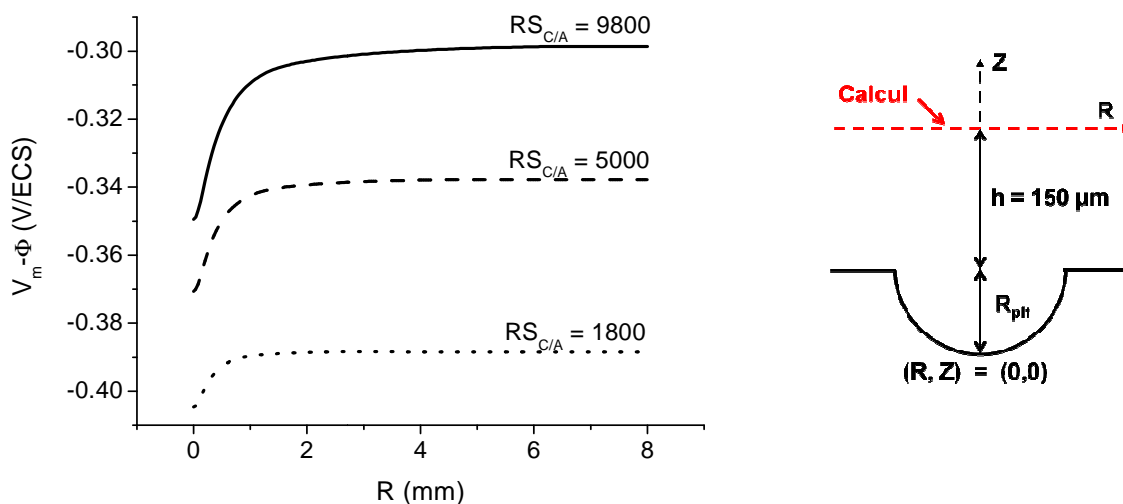


Figure V-8 : Profil radial de potentiel d'électrode à $h = 150 \mu\text{m}$, dans le cas d'une piqûre de rayon $50 \mu\text{m}$ couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva).

Tableau V-3 : E_{coup} et I_{coup} en fonction de $RS_{C/A}$ pour $h = 150 \mu\text{m}$, (modèle Galva).

L_C (mm)	$RS_{C/A}$	$E_{coup(min)}$ en V/ECS (piqûre)	$E_{coup(max)}$ V/ECS ($h = 150 \mu\text{m}$)	I_{coup} (μA)	i_{coup} (mA/cm^2)
3	1800	- 0,443	- 0,388	15,6	99
5	5000	- 0,419	- 0,338	41,3	263
7	9800	- 0,402	- 0,299	78,9	502

V.1.d. Couplage chimique

La distribution du pH représentée sur la cartographie de la Figure V-9 montre une alcalinisation ($\text{pH} \approx 10,7$) à la cathode, mais également en bouche de piqûre. La basicité du milieu résulte de la libération des ions OH^- produits par la réaction de réduction de O_2 . Le fond de la piqûre est quant à lui toujours légèrement acide ($\text{pH} \approx 6,7$) par rapport au cœur de l'électrolyte.

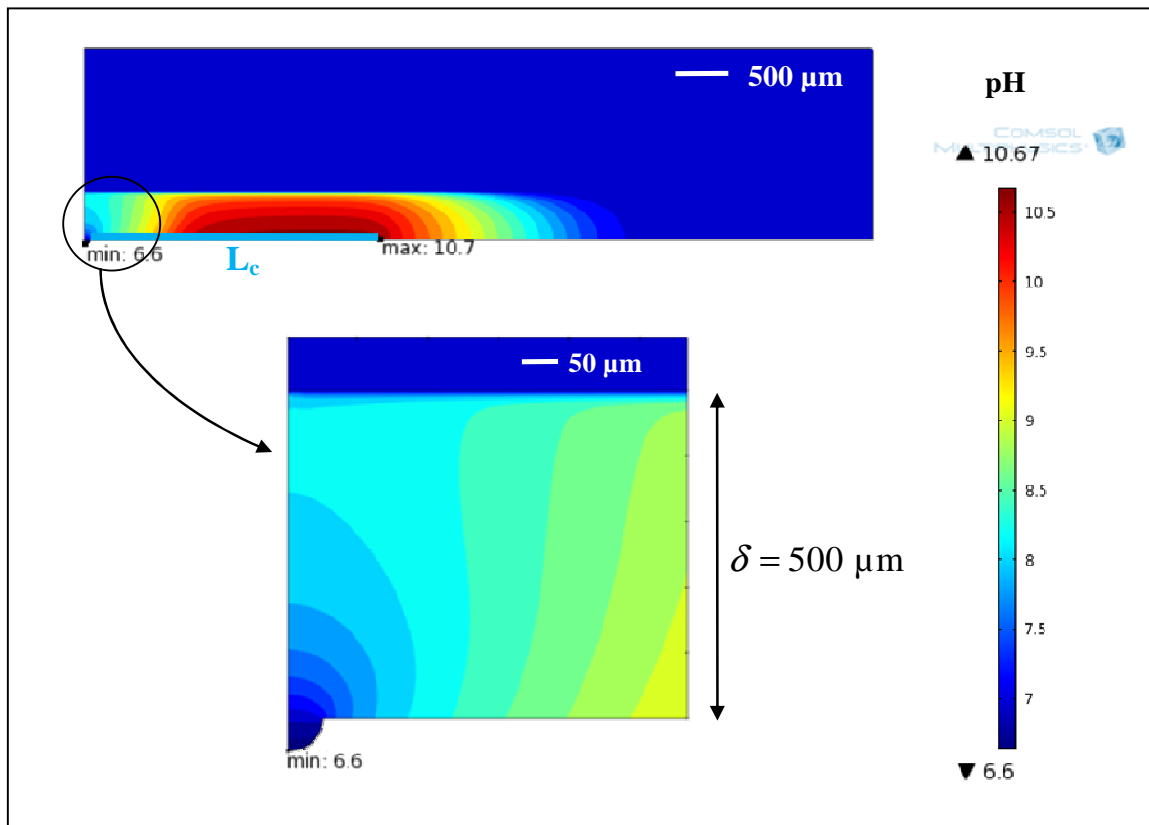


Figure V-9 : Cartographie du pH dans le milieu dans le cas d'une piqûre de 50 µm rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), (modèle Galva).

La Figure V-10 montre le profil de pH simulé à une hauteur $h = 150 \text{ µm}$. Quelle que soit la valeur du rapport $RS_{C/A}$, le pH à l'aplomb de la surface externe est alcalin ($\text{pH} = 10,5$). Le pH en fond de piqûre est quant à lui d'autant plus acide que ce rapport est grand (Figure V-11). En effet, l'acidification, résultant de l'hydrolyse de Fe^{2+} , augmente avec le flux de cette espèce dans la piqûre, donc avec le courant de couplage. D'autre part, la portée du couplage chimique, liée à l'acidification de la piqûre, croît aussi avec le rapport $RS_{C/A}$.

Nous allons voir par la suite, les conséquences du couplage entre le site de corrosion localisée et la surface externe, sur la chimie du milieu et donc sur l'apparition des phases précipitées.

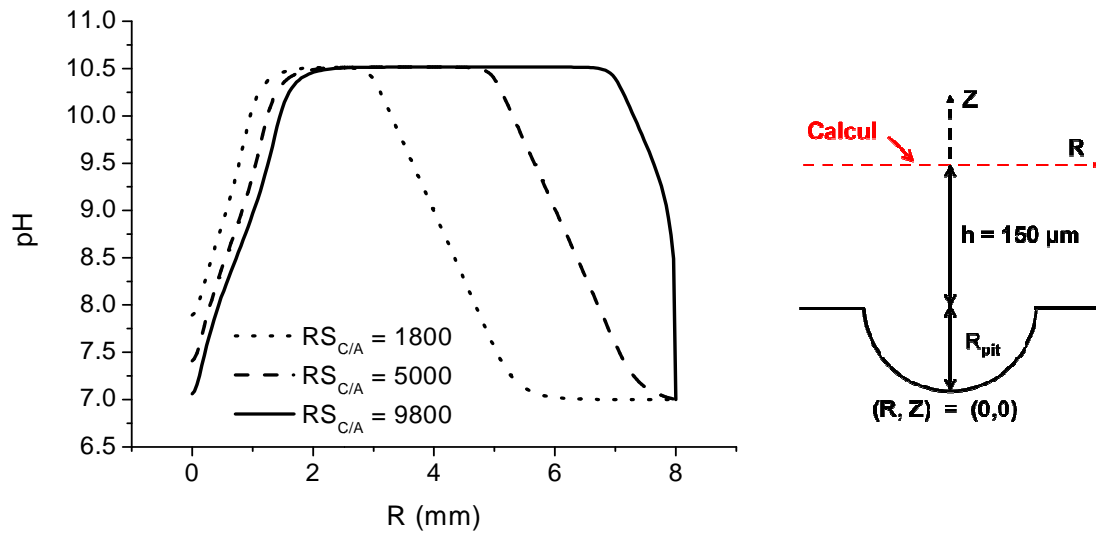


Figure V-10 : Profil radial de pH à $h = 150 \mu\text{m}$, dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva).

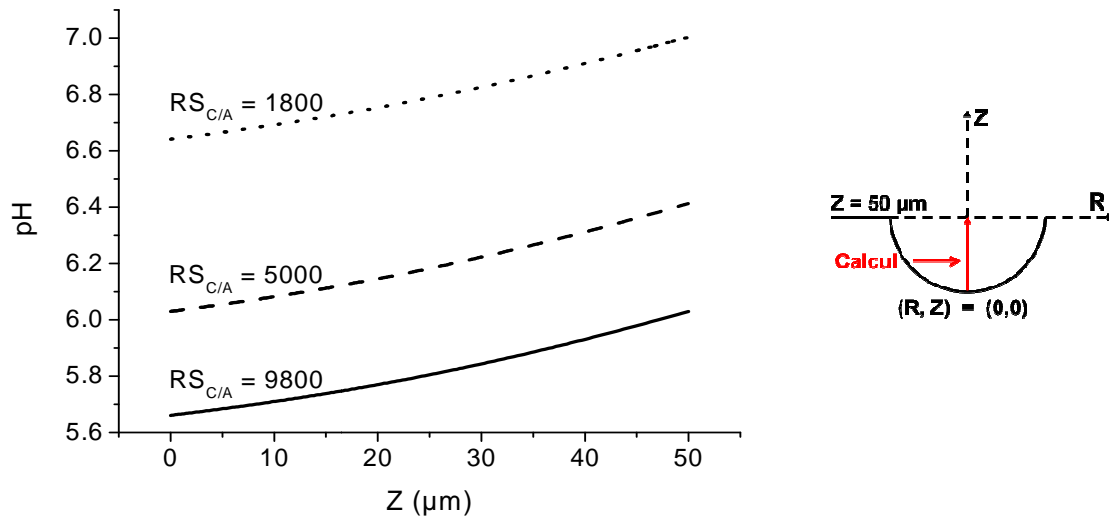


Figure V-11 : Profil normal de pH selon $R = 0$, dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva).

V.1.e. Prédiction de l'apparition des phases précipitées

Avant de nous intéresser aux phases précipitées susceptibles de se former dans le système, nous avons tracé les profils de concentration dans la piqûre (Figure V-12) et dans le milieu à une hauteur $h = 150 \mu\text{m}$ (Figure V-13).

Dans la cavité (Figure V-12), les profils de concentration sont assez similaires à ceux tracés dans le cas d'une piqûre sous contrôle potentiostatique (*cf.* § III.4.a, Figure III-6 (a) et Figure III-6 (b)). La valeur des concentrations ioniques dépend essentiellement du potentiel d'électrode, obtenu par la modélisation de la corrosion par couplage dans ce chapitre, ou bien imposé, dans le cadre des modélisations du *Chapitre III*.

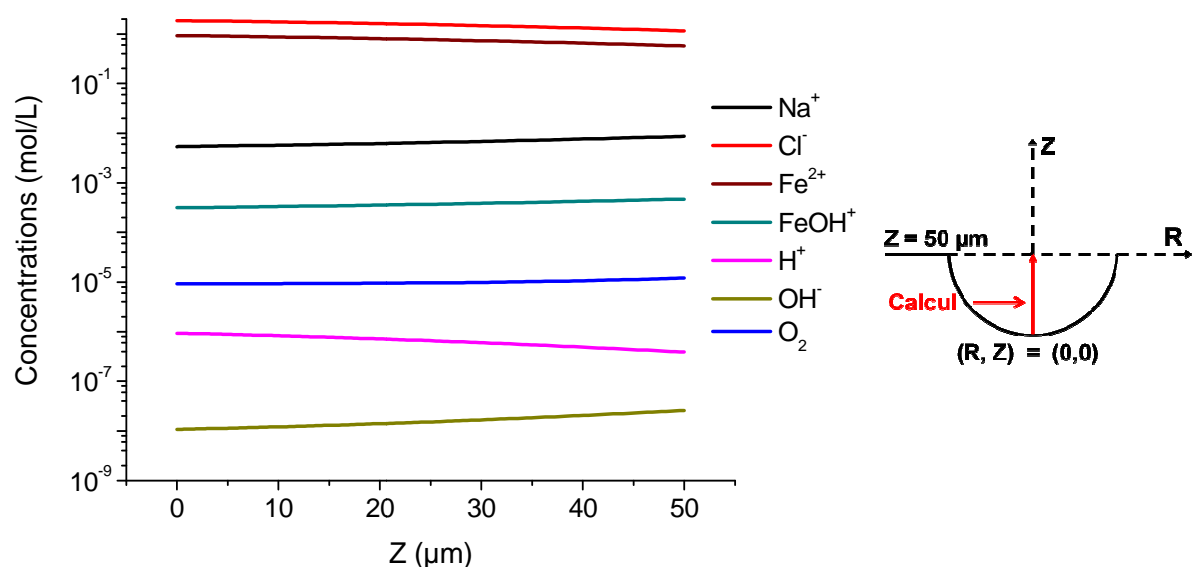


Figure V-12 : Profils normaux de concentration selon $R = 0$, dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{CA} = 5000$), (modèle Galva).

En revanche, à l'extérieur de la cavité (Figure V-13), les profils de concentration sont affectés par la réaction cathodique externe, qui influe sur le pH et plus généralement sur toutes les espèces impliquées dans des réactions acido-basiques.

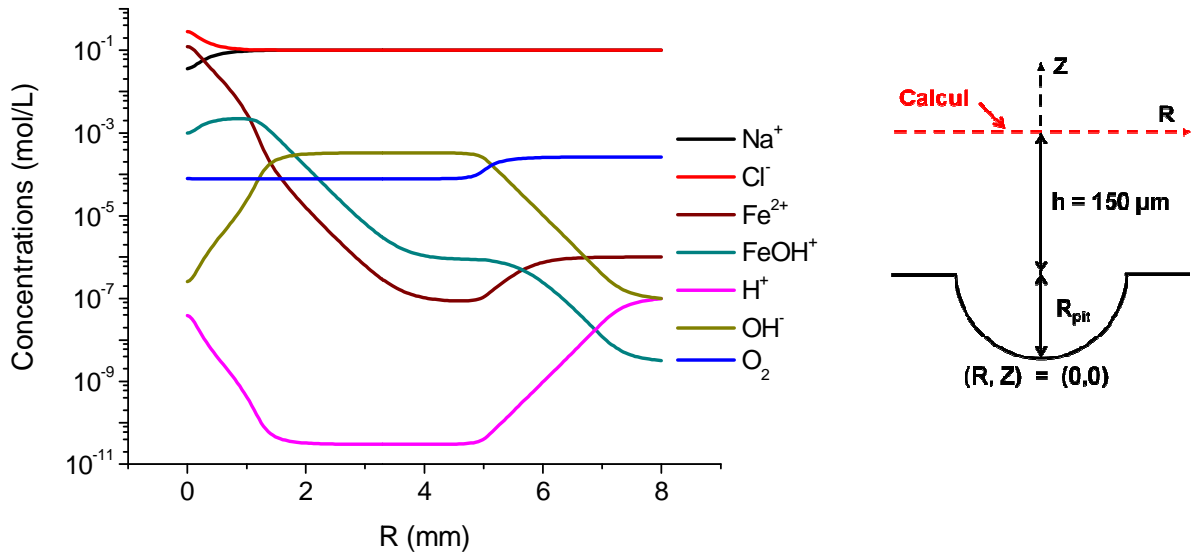


Figure V-13 : Profils radiaux de concentration à $h = 150 \mu\text{m}$, dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva).

La spontanéité (au sens thermodynamique) des réactions de précipitation est évaluée en post-traitement, au regard des quotients réactionnels de ces réactions (*cf. Chapitre III*). Les simulations n'ont révélé, dans la limite des rapports $RS_{C/A}$ explorés, aucune possibilité de formation de $FeCl_{2(s)}$, bien que la concentration en chlorure dans la piqûre soit plus importante que dans les modèles en mode potentiostatique et malgré les densités de courant anodique calculées à l'intérieur de la piqûre. Cependant, comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents, c'est principalement le potentiel d'électrode ($V_m - \Phi$) qui contrôle l'apparition d'un film salin en fond de piqûre. D'ailleurs, en fond de piqûre, ($V_m - \Phi$) vaut environ $-0,37 \text{ V/ECS}$ (pour $L_C = 5 \text{ mm}$). Cette valeur n'est donc pas assez élevée pour obtenir la sursaturation, prévue à $-0,3 \text{ V/ECS}$ environ par la simulation en mode potentiostatique (*cf. § III.4.b, Figure III-7*).

La Figure V-14 présente la limite de saturation des ions Fe^{2+} . Lorsque le quotient réactionnel $Q_{rFe(OH)_{2(s)}} = [Fe^{2+}] * [OH]^2$ est supérieur au produit de solubilité $K_{sFe(OH)_{2(s)}} = 5,75 \times 10^{-16}$ (zone marron), la phase $Fe(OH)_{2(s)}$ est à l'équilibre. Lorsque $\frac{Q_{rFe(OH)_{2(s)}}}{K_{sFe(OH)_{2(s)}}} < 1$ (zone bleue), le précipité $Fe(OH)_{2(s)}$ n'est pas susceptible de se former.

En se référant à la cartographie présentant le pH dans le milieu (Figure V-9), on constate que la présence de la phase $Fe(OH)_{2(s)}$ est conditionnée par la basicité du milieu. Sa formation serait donc favorisée sur la surface externe mais également à proximité de la piqûre (Figure V-14). Les hydroxydes ferreux formeraient alors un opercule au-dessus de la piqûre.

La modélisation d'un tel opercule correspond à certains faciès de corrosion localisée observés sur des aciers au carbone. Un exemple est présenté sur le cliché MEB de la Figure V-15, en milieu acide borique alcalin (pH = 9,5), dont la température se situe aux environs de 85-95°C. La profondeur maximale de piqûre atteinte est proche de 50 μm , ce qui est similaire au rayon initial de piqûre privilégié dans les modèles présentés. Surplombant la piqûre, des hydroxydes ferreux se sont accumulés et forment un opercule. Par ailleurs, l'apparition de produits de corrosion à l'intérieur de la piqûre aboutit à son colmatage.

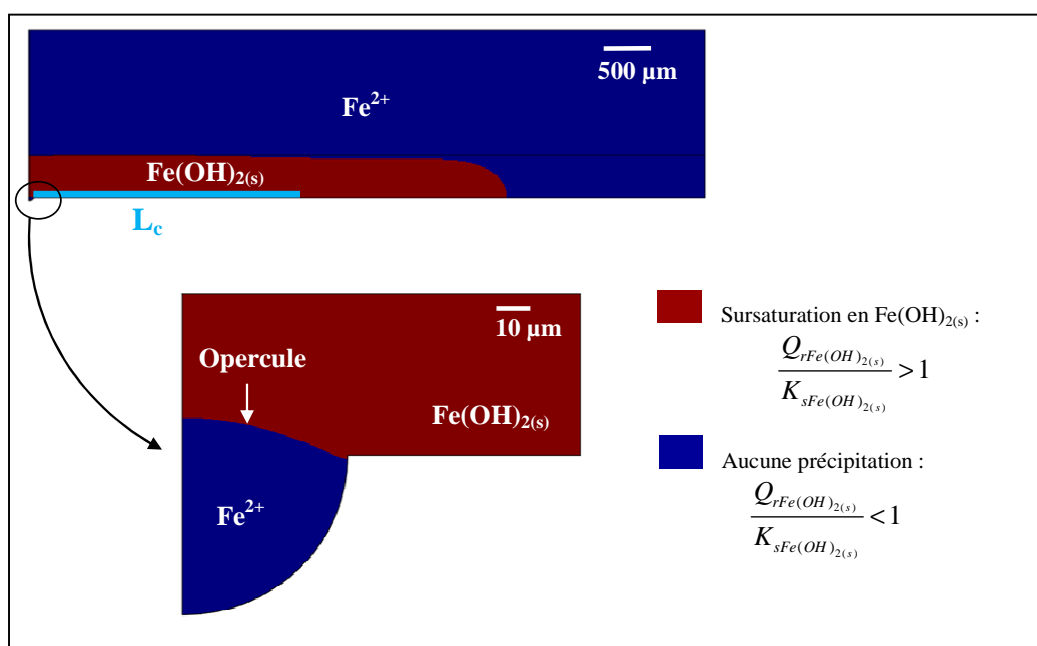


Figure V-14 : Cartographie présentant la présence de la phase $Fe(OH)_{2(s)}$ susceptible de se former dans le milieu, dans le cas d'une piqûre de 50 μm rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_c = 5 mm$ ($RS_{CA} = 5000$), (modèle Galva).

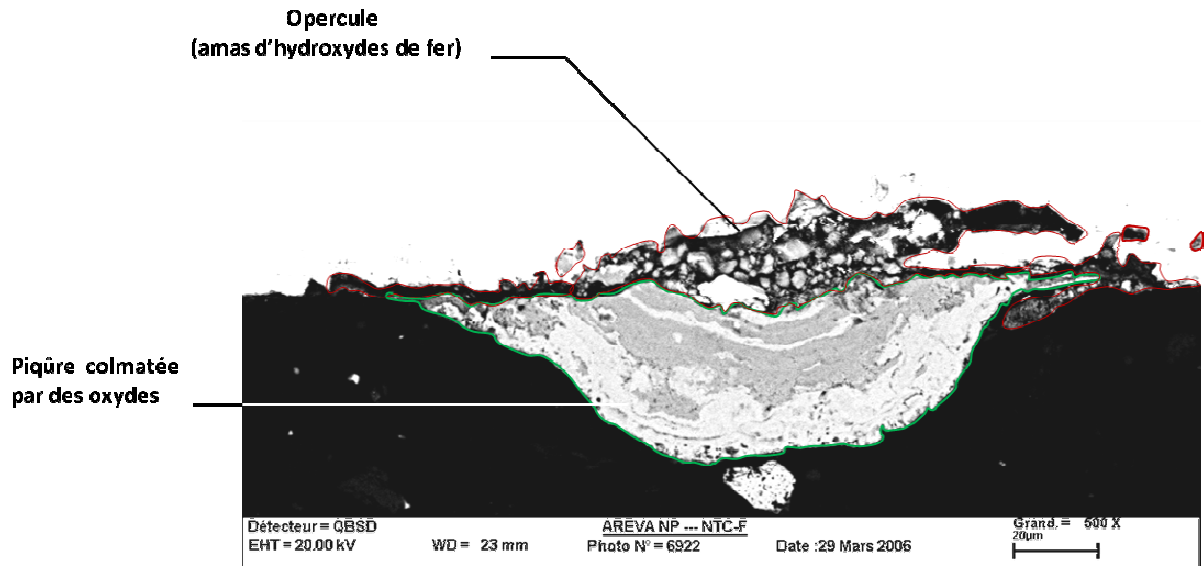
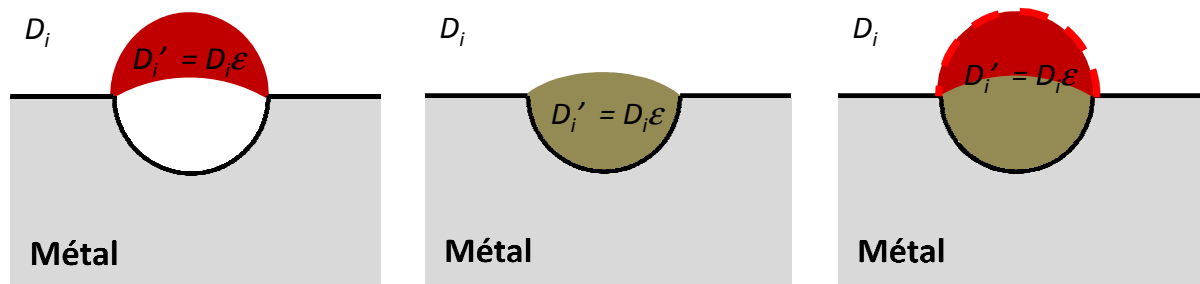


Figure V-15 : Cliché MEB d'une piqûre sur un acier au carbone en milieu acide borique ($ph \approx 9,5$; $E \approx -200 \pm 50 \text{ mV/ECS}$; $85/95^\circ \text{ C}$) [108].

L'arrêt de la propagation d'une piqûre sur un acier au carbone, visible sur la Figure V-15, résulte sans doute de la combinaison des deux phénomènes décrits précédemment : la formation d'une barrière de diffusion, composée d'hydroxydes ferreux au-dessus de la piqûre (Figure V-16 (a)) et le colmatage de la piqûre par des produits de corrosion (Figure V-16 (b)). La combinaison « opercule et colmatage » donne finalement naissance à un nouvel environnement dans lequel la vitesse de diffusion des espèces est limitée (Figure V-16 (c)).



(a) Opercule d'hydroxydes ferreux. (b) Piqûre colmatée par des produits de corrosion. (c) Opercule d'hydroxydes ferreux et piqûre colmatée par des produits de corrosion.

Figure V-16 : Apparition d'oxydes sur un site de corrosion localisée.

Simuler la présence de phases solides à l'intérieur et au-dessus de la cavité ((Figure V-16 c)) permettrait de comprendre les phénomènes physiques à l'origine de l'arrêt de la croissance de la piqûre. Cette étude fera l'objet de la section suivante. Le modèle numérique envisage toujours une piqûre déjà amorcée, en situation de couplage avec la surface externe.

V.1.f. Limitation du transport par la porosité

Nous venons de constater que certains hydroxydes métalliques peuvent se former dans un milieu chloruré alcalin ($\text{pH} \approx 9-10$). A présent, l'étude porte sur l'influence de ces phases solides sur les vitesses de corrosion. Cette démarche vise, comme dans le premier chapitre, à simuler la présence de phases précipitées, en modifiant la porosité du milieu et donc les coefficients de diffusion.

Dans la solution extérieure, les coefficients de diffusion D_i sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Un opercule a été ajouté afin de créer un milieu confiné dans la piqûre (Figure V-17). Il limite les flux de matière entre le milieu occlus et le milieu extérieur. Pour simuler cet effet (opercule de produits de corrosion), nous avons affecté les coefficients de diffusion d'un facteur ε dans la piqûre : $\varepsilon = 1$ (diffusion identique dans la piqûre et dans le domaine extérieur), $\varepsilon = 0,1$ ou $\varepsilon = 0,01$. Les coefficients de diffusion D_i' sont donc, respectivement, de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ou $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ dans la piqûre.

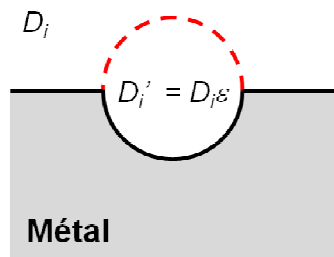


Figure V-17 : Représentation d'une piqûre et de son opercule constitué de produits de corrosion solides.

Les résultats suivants montrent l'influence de cette limitation du transport de matière sur le processus de propagation.

La Figure V-18 et la Figure V-19 présentent respectivement les profils de potentiel d'électrode normaux et radiaux (pour une hauteur $h = 150 \mu\text{m}$) en fonction de la porosité ε . On constate que plus les coefficients de diffusion sont faibles, plus l'écart entre le potentiel d'électrode en fond de piqûre (mesuré à $Z=0$ dans la Figure V-18), et le potentiel d'électrode de la surface externe (mesuré pour $R > 2 \text{ mm}$ par rapport au centre de la piqûre dans la Figure V-19) est important. Néanmoins, comme le montre le Tableau V-4, l'écart entre ces potentiels demeure relativement faible et du même ordre de grandeur, soit 81 mV, 125 mV et 179 mV, respectivement pour des valeurs de porosité de 1, 10^{-1} et 10^{-2} . Le courant de couplage n'est donc que très faiblement affecté par cette diminution de la porosité à l'intérieur de la cavité. Ce résultat peut paraître surprenant au regard des écarts entre les valeurs de la porosité (facteur 100). Cependant, pour être complet, notre modèle devrait aussi prendre en compte un recouvrement partiel du métal par les produits de corrosion à l'intérieur de la cavité, limitant ainsi le courant d'oxydation.

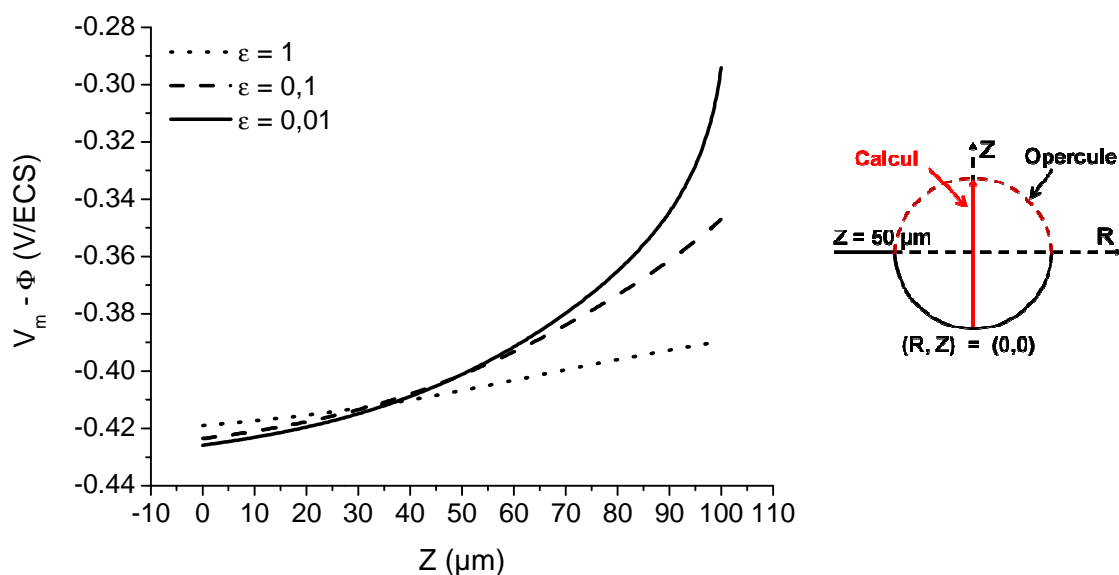


Figure V-18 : Profil normal de potentiel d'électrode selon $R = 0$ et pour différents coefficients de porosité ε , dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{CA} = 5000$), (modèle Galva_diff).

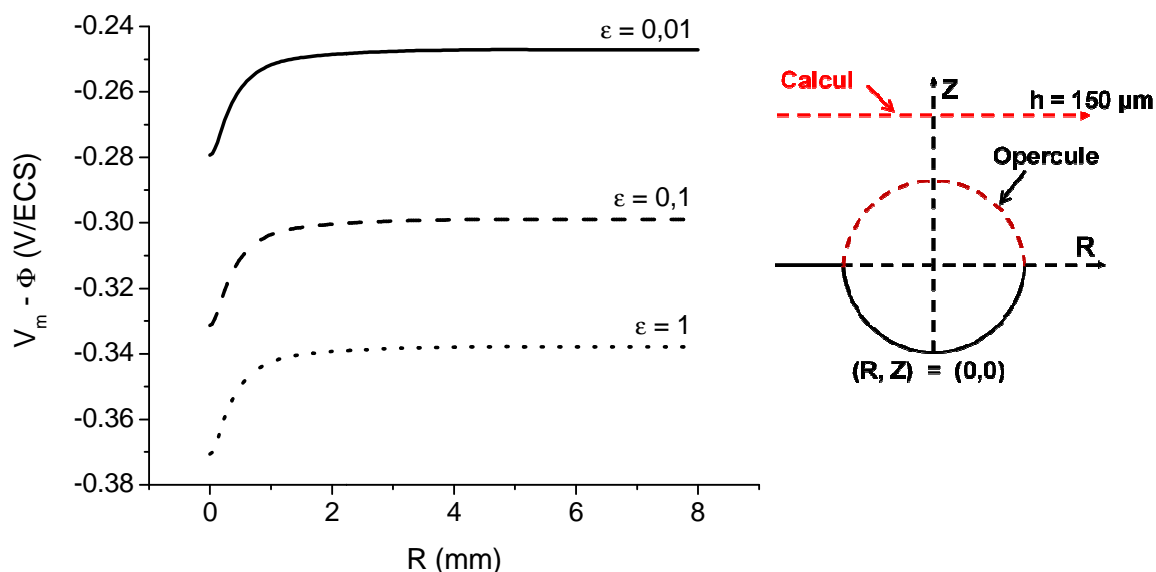


Figure V-19 : Profil radial de potentiel d'électrode à $h = 150 \mu\text{m}$ et pour différents coefficients de porosité ε , dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_diff).

Tableau V-4 : Potentiel et courant de couplage en fonction de ε dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_diff).

$RS_{C/A}$	$\varepsilon * D$ (m^2/s)	$E_{\text{coup}(\text{min})}$ en mV/ECS (piqûre)	$E_{\text{coup}(\text{max})}$ en mV/ECS $h = 150 \mu\text{m}$	I_{coup} (μA)
5000	10^{-9}	- 419	- 338	41,3
	10^{-10}	- 424	- 299	41,2 μA
	10^{-11}	- 426	- 247	41,2 μA

En ce qui concerne la distribution du pH, on note une acidification croissante dans la cavité et dans l'opercule lorsque les coefficients de diffusion dans la piqûre diminuent (Figure V-20). Ce résultat est cohérent puisque les espèces s'accumulent dans la piqûre, en raison du pouvoir bloquant de l'opercule vis-à-vis des flux de matière vers l'extérieur. Le profil de pH à une hauteur $h = 150 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface externe est inchangé, quel que soit le coefficient de porosité. On retrouve donc le profil de la Figure V-10 pour un rapport de surface $RS_{C/A} = 5000$.

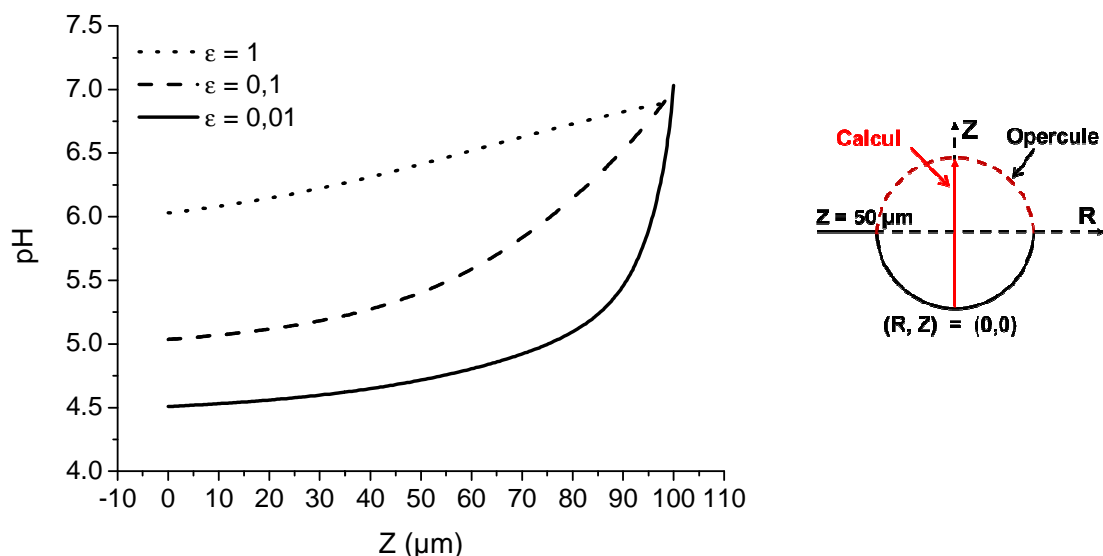


Figure V-20 : Profil normal de pH selon $R = 0$ et pour différentes porosités ε dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_diff).

V.2. BILAN

Les différents modèles développés visaient à simuler les processus de corrosion localisée (piqûre en situation de couplage) susceptibles d'être entretenus par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous sur la surface externe.

Les simulations réalisées à partir de modèles stationnaires ont ainsi permis d'estimer les courants de corrosion localisée en milieu aéré. Elles ont mis en évidence leur limitation du courant de corrosion par la réaction cathodique externe. Plus le rapport $RS_{C/A}$ augmente, plus le potentiel d'électrode est élevé, entraînant l'augmentation du courant de corrosion. Ces simulations rendent donc non seulement compte de la réalité des phénomènes de couplage, mais elles constituent surtout un outil de prédiction des régimes de corrosion localisée pour de multiples géométries. L'intérêt majeur est qu'elles permettent d'obtenir la distribution de densité de courant le long de la paroi des électrodes. En particulier ces simulations donnent ainsi accès à la valeur de courant de corrosion en fond de piqûre, indispensables à l'estimation de la profondeur maximale de métal corrodée.

La valeur maximale de la densité de courant de corrosion rencontrée est de $0,5\text{A/cm}^2$ ($I = 79\text{ }\mu\text{A}$, pour une surface de piqûre de $0,0157\text{ mm}^2$ et $RS_{CA} = 9800$). Cette valeur est très élevée. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que la limitation ohmique du courant de couplage par la présence de phases solides primaires et néoformées, n'a pas été prise en compte dans ce modèle. Or, l'étude thermodynamique, réalisée en post-traitement, révèle que la solution s'alcalinise suffisamment en bouche de piqûre pour entraîner la formation d'hydroxydes métalliques formant un opercule. Ce faciès de corrosion localisée est confirmé grâce à l'observation de cas de piqûres amorcées sur des aciers au carbone. Ils présentent par ailleurs un colmatage de la cavité. La simulation de l'ensemble opercule/colmatage montre que la limitation du transport des espèces en milieu confiné a plusieurs conséquences :

- une augmentation de l'acidité dans la piqûre. Elle pourrait avoir son importance si le courant de corrosion dépendait du pH ;
- une augmentation de l'écart de potentiel entre l'anode et la cathode. Il tend à arrêter leur couplage et donc à limiter la croissance de la piqûre ;
- aucune variation du courant de couplage, expliquée par le fait que le masquage de la surface active n'est pas pris en compte. L'ajout d'un terme de recouvrement à la densité de courant de corrosion, pour représenter la diminution logique de la vitesse de dissolution du fer, est sans doute indispensable.

Ultérieurement, il faudrait également ajouter l'oxydation homogène de Fe^{II} en Fe^{III} par O_2 (dissous). La quantité de Fe^{II} sera alors limitée, tout comme celle d'oxygène disponible. D'autres produits de corrosion devraient alors apparaître.

CHAPITRE VI

DISCUSSION

CHAPITRE VI

DISCUSSION

Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont montré la complexité des études portant sur la simulation des processus de la propagation d'un défaut à la surface d'un métal. Ce chapitre final propose une discussion des résultats obtenus, dans le but de les rapporter à la problématique du stockage concernant les risques de corrosion localisée des enveloppes en acier non ou faiblement allié (surconteneur, chemisage).

Dans un premier temps, il semble important de rappeler les formes de corrosion étudiées au cours de ce travail, puis de faire une synthèse de tous les résultats acquis expérimentalement et par simulation numérique. L'ensemble des résultats sera discuté en s'attachant à proposer des critères d'arrêt-propagation de la corrosion localisée d'un défaut pré-existant. Puis, nous présenterons quelques perspectives d'exploitation de ces simulations dans le contexte de la compétition qui peut exister entre la propagation d'un site de corrosion localisée et la corrosion généralisée d'un acier.

VI.1. Synthèse des résultats acquis sur l'étude des processus de propagation de la corrosion par piqûres

Cette partie résume les principaux résultats obtenus, dans le cadre de ce travail, sur la compréhension des processus de propagation de la corrosion d'un métal ferreux. On distingue les études réalisées en régime potentiostatique de celles concernant la corrosion dite « libre », c'est-à-dire dans le cas où aucun potentiel n'est imposé à la surface du métal. Les premières s'attachent à décrire l'évolution d'un site localisé en milieu chloruré ; les secondes prennent en compte la surface externe dans le processus de corrosion.

Dans les études menées en régime potentiostatique (simulations numériques ou expériences), la surface du métal est polarisée à un potentiel défini par l'opérateur. Dans la réalité, et en particulier dans le cadre du stockage, le matériau est en situation de corrosion libre. Le potentiel libre de la surface (ou potentiel mixte) dépend alors de la vitesse des réactions électrochimiques mises en jeu à la surface du matériau en contact avec la phase humide. Sa définition est donc complexe et justifie pleinement les efforts de modélisation et de simulation développés dans ce travail.

VI.1.a. Corrosion par piqûres en milieu chloruré et en régime potentiostatique

Le fait de raisonner à potentiel imposé permet de dégager les paramètres physico-chimiques majeurs qui gouvernent un processus de corrosion et d'expliquer, par des lois physiques théoriques, le comportement du métal face à la corrosion.

VI.1.a.i. Simulation de la propagation de la corrosion par piqûres

Comme cela a pu être proposé pour des systèmes différents (par exemple le comportement en corrosion localisée des aciers inoxydables [75]), les modèles mis en place permettent de décrire l'évolution des courants de corrosion en fonction de la géométrie de la piqûre et de la loi de vitesse d'oxydation considérée.

Dans un premier temps, dans le cas d'une loi de vitesse d'oxydation considérée indépendante du pH, des simulations ont été réalisées en considérant différentes configurations géométriques, en particulier caractérisées par des critères définis initialement (R_{pit} , θ) sensés représenter des défauts plus ou moins confinés (on parle alors de cellules occluses). Les simulations conduisent, quelle que soit la configuration, à une limitation de la propagation en fond de piquûre. Les calculs thermodynamiques réalisés en post-traitement et la prise en compte de la précipitation dans la simulation, montrent que les phases solides apparaissent préférentiellement en fond de piquûre. Cette précipitation affecte surtout les piquûres les plus occluses. En effet, le confinement du milieu est maintenu, ce qui favorise la stagnation des espèces et la précipitation des espèces les moins solubles. Les phases solides présentes, comme le chlorure de fer $FeCl_{2(s)}$ ont alors pour effet de diminuer la densité de courant en fond de piquûre – Notons que la possibilité de présence de l'espèce $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dans le milieu chloruré simulé demanderait à être investiguée. D'autre part, un milieu peu conducteur (concentration initiale en chlorure faible) entraîne une augmentation de la chute ohmique dans la piquûre. Ces résultats s'inscrivent dans un scénario propice à l'évasement de la piquûre.

Dans un deuxième temps, considérer une loi de vitesse d'oxydation fonction du potentiel et du pH (ordre $n_H = 0,5$), peut mener, dans des conditions particulières, à une consommation du métal plus rapide au fond que sur les bords de la piquûre. Cette évolution concerne des potentiels imposés cathodiques caractéristiques des milieux désaérés et sur une gamme très restreinte ($-0,8 \text{ V/ECS} < V_m < -0,6 \text{ V/ECS}$ pour $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$). Cette tendance nécessiterait d'être confirmée pour des potentiels très cathodiques dans le cadre des études avec maillage mobile.

VI.1.a.ii. Approche expérimentale sur électrodes occluses

Les expériences sur électrodes occluses sont bien décrites dans la littérature, à travers les travaux d'Isaacs et Newman [101], Davenport [99], Gaudet [70], Soltis [100] ou Danielson [105].

Grâce aux expériences menées (*Chapitre IV*), nous avons confirmé, que lors de la sursaturation en ions ferreux à la surface d'une électrode occluse, il y a précipitation d'un film salin. Les calculs par simulation montrent que la concentration atteint 1,5 fois la solubilité de $FeCl_2$. Les résultats sont en effet cohérents avec la présence d'un film salin de type $FeCl_2$,

prédite par les simulations décrites dans le *Chapitre III*. Pour la géométrie considérée (type « lead-in-pencil »), le courant chute et atteint une valeur stationnaire I_{lim} indépendante du potentiel (environ 30 % par rapport au courant de pic).

C'est le transport de matière (migration dans le film et diffusion vers l'extérieur de la cavité) qui limite le courant de dissolution. Le confinement facilite la précipitation d'un film salin de plus en plus épais. Sa résistance électrique augmente avec son épaisseur et vaut entre 700 et 900 Ohm, pour des cavités de profondeurs respectives entre 485 μm et 1,1 mm (ceci pour des électrodes de diamètre 250 μm).

Par conséquent, la valeur limite du courant diminue avec la profondeur de la cavité. En d'autres termes, la cinétique de dissolution du fer est réduite avec le confinement de la piqure.

L'analyse de mesures d'impédance électrochimique (mesures en haute fréquence) a permis d'estimer, pour ces électrodes « lead-in-pencil », l'épaisseur du film salin de quelques microns (3 μm environ pour une cavité de 660 μm de profondeur et un diamètre de 250 μm). Si ce type d'électrode « lead-in-pencil » est bien représentatif d'un défaut largement évoqué dans la littérature [109], l'étude expérimentale de son comportement reste très délicat du fait de l'accès limité de la cavité micronique pour des sondes de diverses nature (électrique, chimique...). Ceci renforce l'intérêt des travaux engagés sur la modélisation et la simulation de la croissance de ce type de cavité qui permettent d'obtenir des données physico-chimiques locales (pH, concentrations, potentiel).

VI.1.b. Simulation de la propagation de la corrosion par piqures en potentiel libre

Le potentiel local, en circuit ouvert, d'un matériau métallique au contact d'un environnement humide est fonction des conditions physico-chimiques (potentiel mixte, conductivité de l'électrolyte, réactions chimiques et électrochimiques locales...) et de la distribution des zones anodiques et cathodiques en surface. Cette distribution peut résulter, comme dans cette étude, de l'existence d'un défaut ou de toute autre modification locale des propriétés physiques ou chimiques du matériau concerné (ségrégation liée à la microstructure, défaut dans un revêtement...).

La combinaison de ces facteurs géométriques, avec l'ensemble des facteurs associés aux réactions électrochimiques, conditionnent les interactions spatiales que l'on résume, dans ce contexte matériau, par le terme de corrosion par couplage galvanique.

C'est ce régime de corrosion dit « par couplage » qui a été simulé dans ce travail. Les conditions électrochimiques associées au « moteur » de la corrosion par couplage ont été simplifiées : seule la réduction de l'oxygène sur la surface externe à proximité du site de corrosion localisée a été envisagée comme réaction cathodique.

Les simulations réalisées ont permis d'évaluer l'influence de la zone cathodique par rapport au comportement de la zone anodique. Nous avons montré que les rapports imposés entre la surface cathodique et la surface anodique ($RS_{C/A}$) sont suffisants pour entretenir la corrosion. Nous avons simulé l'augmentation du courant de corrosion avec celle du rapport $RS_{C/A}$. Il faut cependant noter que les valeurs de courant peuvent paraître élevées, peut être en raison d'une surface externe considérée idéalement entièrement cathodique, ce qui n'est pas le cas en réalité. Par ailleurs, le résultat le plus notable obtenu par simulation, est celui de la mise en évidence de l'alcalinisation, résultant de la réduction de l'oxygène dissous sur la surface externe. Couplée à la dissolution active du site de corrosion, cette alcalinisation peut conduire à la formation d'hydroxydes. On comprend ainsi pourquoi dans la réalité, ces produits de réaction peuvent former un opercule au-dessus de la piqûre. Ce phénomène a été largement décrit dans la littérature [109] mais l'approche par simulation permet d'envisager des études paramétriques sur des systèmes complexes. Nous avons en effet montré que l'ensemble opercule/colmatage (conformément à des cas de corrosion observés) pouvait être simulé. Les simulations indiquent que la limitation du transport des espèces en milieu confiné tend à augmenter l'écart de potentiel entre l'anode (piqûre) et la cathode (surface externe). Toutefois, cette augmentation de différence de potentiel de couplage (autrement dit, de force électromotrice du couplage) est sans effet sur le courant de couplage, vraisemblablement en raison de l'augmentation de la résistance dans la piqûre. D'autre part, à partir de l'analyse des données de sortie des modèles il est possible d'avoir une idée précise de l'évolution chimique dans la cavité où se propage la corrosion. Il est ainsi possible d'envisager d'étudier différentes hypothèses relatives au mécanisme de dissolution comme cela a été abordé dans ce travail, en faisant l'hypothèse d'une loi d'oxydation du fer dépendante ou non du pH.

VI.1.c. Bilan

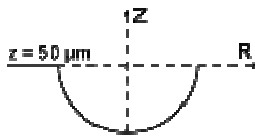
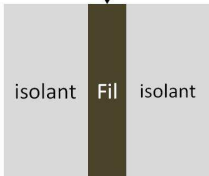
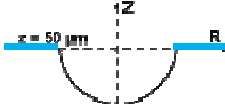
Les simulations numériques du comportement d'une piqûre (hémisphérique) amorcée à la surface d'un métal ferreux en milieu chloruré conduisent à la mise en évidence d'une distribution non homogène de la densité de courant le long des parois de la cavité hémisphérique ainsi définie. En d'autres termes, cette cavité hémisphérique se caractérise par un **évasement systématique si la loi de vitesse d'oxydation ne dépend pas du pH**, et par une tendance à la **perforation** à certains potentiels très réducteurs **si cette loi de vitesse d'oxydation en dépend**. Le **confinement** apparaît avoir un impact primordial, puisqu'il **favorise la précipitation d'un film salin de chlorure de fer (II) en fond de piqûre**.

Ce résultat a été confirmé expérimentalement au moyen de mesures électrochimiques sur électrodes présentant une géométrie particulière en terme de confinement (électrodes occluses de type « lead-in-pencil »). Expérimentalement nous avons clairement mis en évidence la formation et **la croissance d'un film** salin formé à cause de ce confinement.

Quelle que soit la géométrie du défaut, **la présence de telles phases précipitées** à l'intérieur d'une piqûre favorisera l'augmentation de la chute ohmique, et donc comme nous l'avons montré, l'évasement de la cavité. C'est un point qu'il sera important de prendre en compte dans l'analyse de la compétition entre corrosion localisée et corrosion généralisée.

Le Tableau VI-1 synthétise l'ensemble des résultats acquis au cours de ce travail sur la propagation de la corrosion par piqûres en milieu chloruré.

Tableau VI-1 : Conclusions et résultats majeurs acquis sur la corrosion par piqûres en milieu chloruré.

Corrosion	Description	Résolution	Etude	Aéré	Réactions hétérogènes	Porosité dans la piqûre	Observations
Localisée (potentiel imposé)		Stationnaire	Corrosion sous contrôle potentiostatique	Non	Non	Non	- Evasement de la piqûre - Précipitation en fond de piqûre
		Stationnaire			Non	Fixe	Diminution de la densité anodique i_{Fe} de 90 % ($\epsilon = 0,001$)
		Temporelle			Oui ($FeCl_{2(s)}$)	variable	Diminution de i_{Fe} de 30 %
		Temporelle Maillage mobile			Non	Non	- Evasement de la piqûre - Propagation en profondeur à partir de $V_m = -0,6V$ ($[Cl]_0 = 0,1 M$)
		Expérience lead-in-pencil	Influence du confinement sur la dissolution du métal	Non		Non	- Diminution de la vitesse d'oxydation avec le confinement précipitation d'un film salin (chute de 30 %) - Epaississement du film salin avec le confinement
		Temporelle Maillage mobile	Dissolution en régime diffusionnel	Non	Non		Prédiction des courants d'oxydation et description de la chimie du milieu
		Stationnaire	Détermination de C_{ss} par simulation de la dissolution en régime ohmique	Non	Non		Prédiction des conditions de précipitation du film salin
Couplage (potentiel libre)		Stationnaire	Influence de RS_{CA}	Oui	Non	Non	- Evasement de la piqûre (i_{Fe} (fond) < i_{Fe} (bord) ;
			Influence du coefficient de porosité			Fixe	- Plus RS_{CA} augmente, plus i_{Fe} augmente ; - Prédiction de l'apparition des phases solides ($FeCl_{2(s)}$) ;

VI.2. Critères d'arrêt-propagation de la corrosion

L'objectif de la thèse était de définir, grâce à la modélisation des processus de propagation par corrosion d'un défaut pré-existant, les facteurs majeurs influençant la propagation de la corrosion localisée en milieu plus ou moins confiné. Ces critères, que nous avons dénommé « critères d'arrêt/propagation » de la corrosion sont d'origine physique (influence de la chute ohmique), géométrique (influence du confinement dû à la géométrie du défaut initial ou à la présence de phases solides) ou chimique (lorsque la loi de vitesse d'oxydation dépend de certaines caractéristiques chimiques du milieu). Ces critères ont pu être identifiés grâce aux simulations du *Chapitre III*. Le *Chapitre IV* a permis de valider expérimentalement les résultats issus de la simulation. Au *Chapitre V*, nous avons cherché à vérifier ces conclusions en étudiant le comportement du site de corrosion localisée (piqûre hémisphérique) dans une situation de corrosion réaliste, c'est-à-dire en situation de couplage avec la surface libre de l'ensemble de la structure métallique concernée par la présence du défaut. L'ensemble des interprétations a conduit à proposer une description des évolutions probables de la propagation de la corrosion localisée.

VI.2.a. Influence de la chute ohmique

Les simulations ont bien montré que, si la vitesse de dissolution ne dépend que du potentiel, les piqures s'évasent et donc tendent à disparaître. Physiquement, cela s'explique par une limitation systématique du courant anodique en fond de piqure due à la chute ohmique. Les simulations ont révélé que la chute ohmique $\Delta\Phi$ était voisine de quelques mV à l'intérieur de la cavité micrométrique (50 μm de diamètre pour un défaut hémisphérique). Ces valeurs sont certes faibles, mais elles suffisent à créer une différence de courant entre le fond et les bords de la piqure, et ce, que la piqure soit très occluse ou très ouverte. Si l'on ne prend pas en compte l'influence du milieu (pH, concentration en chlorure), c'est donc uniquement la chute ohmique qui détermine la répartition du courant de corrosion le long des parois de la piqure. Elle explique la tendance de la piqure à s'évaser.

La chute ohmique, et donc le courant d'oxydation peuvent évoluer en fonction de certains facteurs comme :

- le confinement du site de corrosion : lié à la géométrie de la piqûre et/ou la précipitation de phases solides, qui se traduit par une diminution de la porosité du milieu ;
- la géométrie de la surface dite « cathodique » ; limitation par la réaction cathodique, liée à l'aire de la zone cathodique ;
- les propriétés du milieu aqueux : la conductivité (concentration en chlorure), éventuellement le pH.

VI.2.a.i. Influence du confinement

Les expériences menées sur électrodes occluses (l'électrode métallique qui se dissout est supposée au fond d'une cavité dont on ajuste la profondeur) de diamètre 250 μ m, ont confirmé les résultats des simulations numériques concernant l'influence du confinement. Elles ont permis d'obtenir l'évolution du courant de dissolution en fond de ce type de piqûre pour des profondeurs allant jusqu'à 1,5 mm. En supposant que le transport des espèces dans la cavité est unidirectionnel, on montre que le courant, sous contrôle diffusionnel, suit une loi en $1/X$ (X étant la profondeur de la cavité). Dans notre cas, cette hypothèse est validée expérimentalement pour des électrodes de fer (99,5 % de pureté) de 250 μ m de diamètre situées au fond d'une cavité, à partir d'une profondeur égale à son diamètre. Par le biais de la simulation, pour des profondeurs plus importantes, nous avons vérifié que plus la piqûre est profonde, plus le courant en fond de piqûre diminue.

Par ailleurs, la précipitation de phases solides dans la cavité participe également au confinement. En ce qui concerne l'apparition des phases solides dans une cavité, les mesures électrochimiques semblent confirmer la présence d'un film salin à la surface d'une électrode de fer, sur une large plage de potentiels de - 0,25 à 0,6 V/ECS dans une solution de NaCl 1 M (solution concentrée par rapport à la solution choisie dans le cas des piqûres hémisphériques). Le chlorure de fer (II) est la phase attendue au cours d'essais sur électrodes occluses en milieu chloruré. Le film salin formé, *a priori* de quelques micromètres, suffit à diminuer le courant en fond de piqûre de 30 % par rapport au courant de dissolution dans une solution sursaturée en ions ferreux.

Cette modification de la porosité du milieu, due à l'apparition d'une phase solide (sel ou oxyde), est alors fortement influencée par les propriétés de cette dernière. On pense ici à son épaisseur et à son niveau de compacité. En effet, le volume occupé par l'oxyde affecte la vitesse de diffusion des espèces. Une vitesse de diffusion divisée par 1000 par rapport à la valeur initiale (soit $10^{-9}\text{m.s}^{-1}/1000$) se traduit par une atténuation du courant de fond de 90 % par rapport au courant de bord de piqûre. Donc, on peut penser que si les conditions physico-chimiques maintiennent un milieu sursaturé en ions métalliques, la piqûre ne peut que s'évaser.

Dans le cas de piqûres hémisphériques ou « lead-in-pencil », dont on a simulé le comportement en milieu chloruré, la précipitation de $\text{FeCl}_{2(s)}$ en fond de piqûre est favorisée pour les piqûres les plus occluses, la précipitation apparaissant à des potentiels plus cathodiques. Les deux effets cités plus haut sont donc amplifiés avec le confinement.

Notons que pour le même type de défaut (hémisphérique en milieu peu concentré), la faible chute ohmique dans les piqûres rend négligeable l'impact de la réduction du proton sur l'évolution chimique du milieu. On ne peut donc pas observer de remontée du pH en fond de piqûre, comme dans le cas des crevasses. Le pH est ainsi toujours minimal en fond de piqûre.

VI.2.a.ii. Influence de l'aire de la zone cathodique

Les simulations numériques d'une piqûre hémisphérique amorcée à la surface d'un acier (fer pur dans la simulation) aboutissent à une répartition non homogène de la densité de courant le long des parois.

Dans le cas le plus simple d'une piqûre hémisphérique (en milieu dilué), en l'absence de surface cathodique externe, on a montré que le courant en fond de piqûre vaut environ 93 % du courant en bord de piqûre. Par conséquent, il est évident que cette différence de courant va engendrer un léger évasement de la piqûre. Cette remarque est valable si l'on considère la piqûre seule (cas de la propagation en régime potentiostatique simulé dans le *Chapitre III*). Par contre, les simulations en conditions de couplage galvanique pour un même défaut (piqûre hémisphérique de 50 μm de diamètre) montrent que cette limite du courant en fond de piqûre atteint environ la moitié de la valeur (54% dans le calcul proposé au *Chapitre V*) du courant observé sur les bords de la piqûre, ce qui accentuera le phénomène d'évasement du défaut.

Comme nous le verrons dans les perspectives de ce travail, considérer le défaut dans sa globalité, c'est-à-dire en tenant compte du couplage avec la surface métallique environnante (elle-même sujette à une corrosion généralisée), ne fera qu'amplifier cet évasement. En effet, la diminution de l'aire disponible pour la réaction cathodique limite la réaction d'oxydation et donc le courant de corrosion dans la piqure.

VI.2.a.iii. Influence du milieu

Dans un cas réel où l'acier serait soumis principalement à une corrosion généralisée, si des piqures sont observées en surface, c'est que la vitesse de dissolution locale y a été, au moins temporairement, supérieure à celle de l'ensemble de la surface. On peut imaginer que cette situation pourra se rencontrer, par exemple, si le défaut est lié à la présence d'une phase dont la dissolution est plus rapide que celle de la matrice. Pour un acier faiblement allié, cela peut être le cas des inclusions de sulfure. Par ailleurs, dans le cas d'une zone occluse préexistante (résultant par exemple d'un effet mécanique), il se peut qu'un gradient de pH se mette en place. Dans l'hypothèse où la dissolution de la matrice métallique est affectée par le pH, cette situation pourrait alors conduire à une localisation de la dissolution.

Au *Chapitre III*, nous avons testé cette hypothèse de la dépendance, par rapport au pH, de la vitesse d'oxydation, afin de démontrer un certain effet catalytique du confinement dans ces conditions. Les simulations ont révélé que le pH jouait un rôle prépondérant dans l'évolution de la propagation de la piqure. Si la différence de pH entre le fond et le bord de la piqure, est suffisante, le pH étant minimum en fond, une croissance en profondeur de la piqure peut être privilégiée. C'est donc un comportement totalement opposé qui risque de caractériser l'évolution du défaut par rapport au comportement simulé pour des conditions « standards », c'est-à-dire si la loi de vitesse d'oxydation est indépendante du pH.

Dans les conditions où la loi de vitesse d'oxydation dépend du pH, en supposant un défaut hémisphérique, plus le pH est acide, plus le courant le long de la paroi de la cavité hémisphérique est élevé.

Nous avons montré que ce phénomène s'amplifie quand le milieu devient plus agressif localement, autrement dit :

- si le confinement du défaut est suffisamment important pour que le gradient de pH à l'intérieur de la cavité influence la répartition du courant de corrosion. Par ailleurs, plus la piquûre est profonde, plus le pH en fond est acide aux potentiels cathodiques. Le confinement a donc pour conséquence de favoriser la croissance de la piquûre en profondeur ;

- si la cavité est déjà recouverte par une couche d'hydroxyde. Cette situation peut s'apparenter à la propagation d'une piquûre sous un opercule, qui contribuerait à maintenir le milieu confiné plus agressif. De petites variations locales de la vitesse de dissolution peuvent se trouver amplifiées par cet effet de confinement. Effectivement, sa présence, observée dans des conditions particulières en simulation ($E = -0,4$ V/ECS environ et pH entre 7,5 et 10,5), est non seulement corroborée par le diagramme thermodynamique du fer (Figure VI-1), mais également par des observations faites sur des piquûres colmatées (*cf. Chapitre V*). En milieu aéré, un tel opercule pourrait se composer de $Fe(OH)_{2,s}$ ou de toutes les formes allotropiques courantes dont la phase $Fe(OH)_{2,s}$ est le produit intermédiaire : la goëthite (α -FeOOH), , l'akaganéite (β -FeOOH) ou la lépidocrocite (γ -FeOOH) ;

- si la concentration en chlorure augmente. Dans les conditions étudiées, la concentration en chlorure n'a d'influence que sur la conductivité. De plus, si la concentration en chlorure augmente, on favorise la précipitation de $FeCl_{2(s)}$, ce qui va diminuer la vitesse de corrosion.

- si l'aire de la surface métallique concernée par la réaction cathodique augmente, le gradient de pH, entre le fond et la bouche de la piquûre, n'est pas affecté. En revanche, le pH minimum en fond devient plus acide, ce qui contribuerait à augmenter la vitesse d'oxydation.

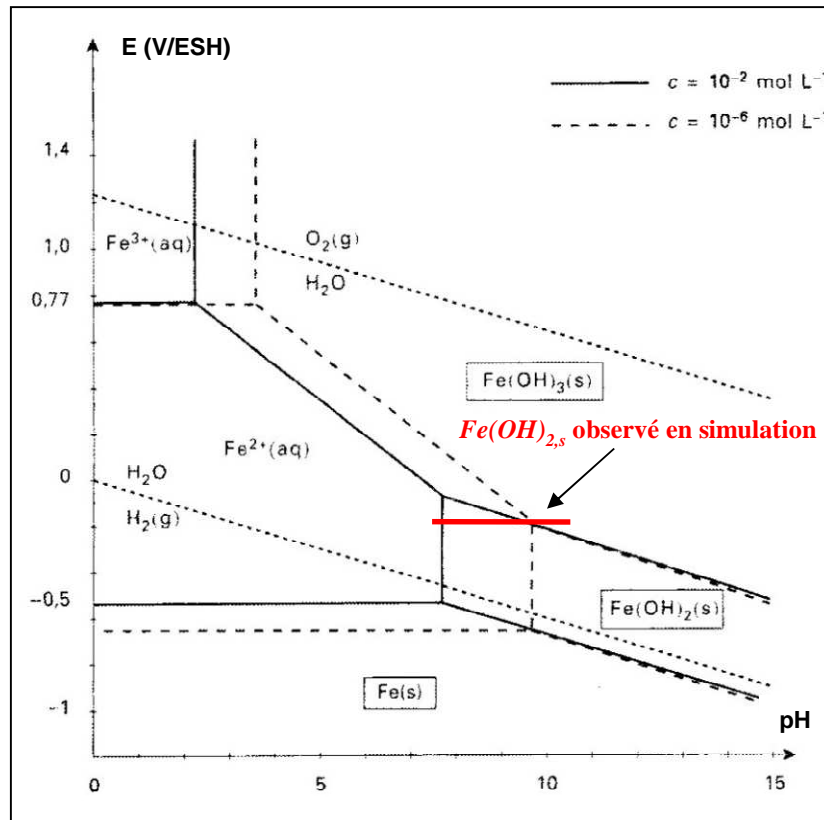


Figure VI-1: Diagramme potentiel-pH de Pourbaix pour le fer à 25 °C ($c_0 = 10^{-6} \text{ mol/L}$).

Cependant, dans toutes les hypothèses décrites précédemment, pour une loi de vitesse d'oxydation dépendante du pH, il existe toujours une compétition entre les effets liés à l'acidification et à l'augmentation de la chute ohmique dans la cavité. L'acidification agit en faveur de la croissance de la piqûre en profondeur. L'augmentation de la chute ohmique dans la piqûre favorise l'évasement de la piqûre. Plus la chute ohmique à l'intérieur de la piqûre est faible, plus la croissance en profondeur de piqûre est facilitée. Néanmoins, en-dessous d'une taille critique (restant à définir), l'acidification sera inévitablement trop faible pour accentuer le phénomène de propagation. Cette dernière remarque illustre une des perspectives offertes par la simulation qui devrait permettre de définir au mieux les critères d'arrêt ou de propagation par corrosion d'un défaut existant pouvant avoir plusieurs origines.

Il est important de rappeler ici que l'objectif ultime des projets engagés en collaboration avec l'Andra est de formaliser la simulation d'un processus compétitif comme celui décrit dans la Figure VI-2. On comprend que la corrosion par piqûres ne constituera un risque que lorsqu'elle se propagera plus rapidement que la corrosion généralisée.

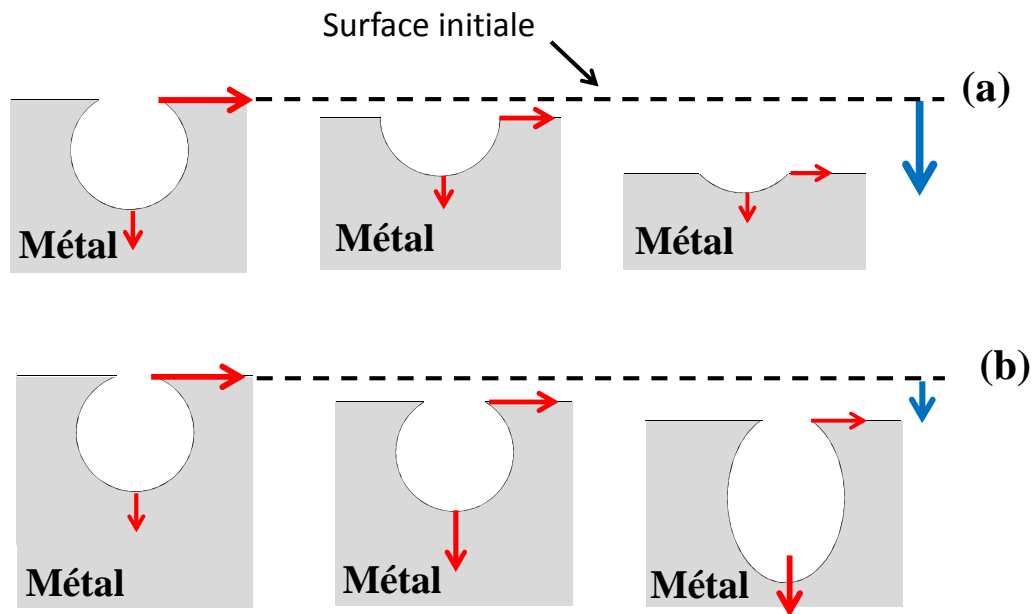


Figure VI-2: Illustration des différents scénarios d'évolution de la propagation d'une piqûre en présence de corrosion généralisée : (a) évasement de la piqûre ; (b) perforation du métal.

La modélisation et la simulation définies dans ce travail, consacré à la corrosion par piqûres d'un acier faiblement allié, doivent être complétées par un modèle décrivant, pour des hypothèses similaires, la vitesse moyenne de corrosion généralisée. La simulation de la corrosion généralisée a été abordée dans ce travail mais par souci d'unité, les bases de la construction du modèle sont décrites à l'Annexe A.

VI.3. Transposition des simulations aux situations réelles de stockage

Les études réalisées sur la corrosion par piqûres du fer peuvent être appliquées au cas du surconteneur (et chemisage) en acier au carbone soumis à des conditions de stockage géologique profond. Les mesures de prévention imposent de s'assurer que l'apparition d'une corrosion localisée type piqûration n'endommagera pas localement la barrière de confinement en acier. L'ensemble des lois semi-empiriques recueillies dans la littérature abonde déjà dans ce sens. Elles prévoient en effet que si une corrosion par piqûres est amorcée, son effet sera atténué, voire complètement masqué par l'endommagement dû à la corrosion généralisée devenue dominante à long terme.

Ce dernier paragraphe repose donc sur une analogie entre les modèles et les situations de corrosion par piqûres envisageables dans les conditions d'enfouissement. Nous nous proposons également d'expliquer les résultats semi-empiriques de la littérature et de leur apporter une justification théorique.

Par ailleurs, il convient de rappeler que toutes les conditions spécifiques au stockage n'ont pas été prises en compte dans notre étude, en particulier :

- l'influence de la température. La température été fixée à 25 °C dans ce travail. Nous n'avons pas tenu compte des changements de température qui réguleront le stockage (100-150 °C au début du stockage puis décroissance de la température) ;
- la corrosion par piqûres (en régime potentiostatique et en potentiel libre) a été simulée en milieu chloruré et non carbonaté, comme peut l'être l'eau argileuse du COx (présence de carbonates en provenance de la roche dans le milieu aqueux) ;
- les autres formes d'endommagement de l'acier, comme la corrosion sous contraintes, la corrosion bactérienne ou la fragilisation par l'hydrogène ;
- les interactions verre/fer : effet d'une contamination du surconteneur par les radioéléments ;
- le couplage acier inoxydable du conteneur / acier au carbone du surconteneur, susceptible d'augmenter la vitesse de corrosion de l'acier au carbone.

VI.3.a. Mise en place du régime de corrosion localisée dans le stockage

Durant la phase initiale du stockage, l'acier au carbone du surconteneur subit une corrosion en phase gazeuse. Les études menées dans la littérature ont conclu que la perte de métal ne devrait pas excéder 1 µm/an. Lorsque que l'humidité relative à l'intérieur de l'alvéole de stockage atteint une valeur critique (entre 40 et 70 %), un film d'eau apparaîtra à la surface du métal et une corrosion de type humide en phase oxydante, assimilée à une corrosion généralisée, est susceptible de s'amorcer.

Dans le cas des aciers inoxydables, une couche passive de quelques Angströms d'épaisseur, composée généralement d'oxydes et d'hydroxydes de chrome, protège la surface du métal de la corrosion généralisée. Cette passivation naturelle rend les aciers inoxydables d'autant plus sensibles à la corrosion par piqûres en cas d'altération de la couche d'oxyde. La rupture, souvent localisée, de la passivité, sera liée à des conditions agressives (pH, chlorures, sulfures) menant à :

- une repassivation spontanée du métal ;
- ou à une propagation de la corrosion localisée, soit en profondeur, menant à la perforation du métal, soit latéralement, menant à la formation d'une couverture métallique poreuse au-dessus de la piqûre.

Les aciers au carbone, quant à eux, ne se passivent pas spontanément. En revanche, dans les conditions du stockage, l'environnement deviendra plutôt basique ($\text{pH} = 8-9$), du fait de la migration de carbonates, en provenance de la roche du CO_2 . Ces conditions rendront propice la formation d'un film d'oxyde non poreux, passif, et protecteur à la surface de l'acier au carbone. Sa présence devrait limiter fortement la vitesse de corrosion généralisée à quelques dizaines de micromètres par an.

L'amorçage d'une corrosion par piqûres est alors un risque à envisager et pourrait être causé par :

- des hétérogénéités de surface provoquant la rupture du film passif ;
- l'existence de sites d'amorçage préférentiels liés à la microstructure du métal, comme des inclusions (sulfures ou carbures) ;

Il s'établit alors un couplage entre les zones anodique de la piqûre (où a lieu l'oxydation du métal), et la zone cathodique (réduction de l'oxygène) à proximité de la cavité. Compte tenu du potentiel à l'intérieur de la piqûre, une contribution cathodique liée à la réduction du proton doit aussi être prise en compte à l'intérieur du défaut. Dans ce travail, les modèles de corrosion par piqûres représentent une situation dans laquelle la piqûre est déjà amorcée, et l'analyse porte sur les causes susceptibles à l'origine de l'entretien ou de l'arrêt de la propagation de la piqûre (Figure VI-3).

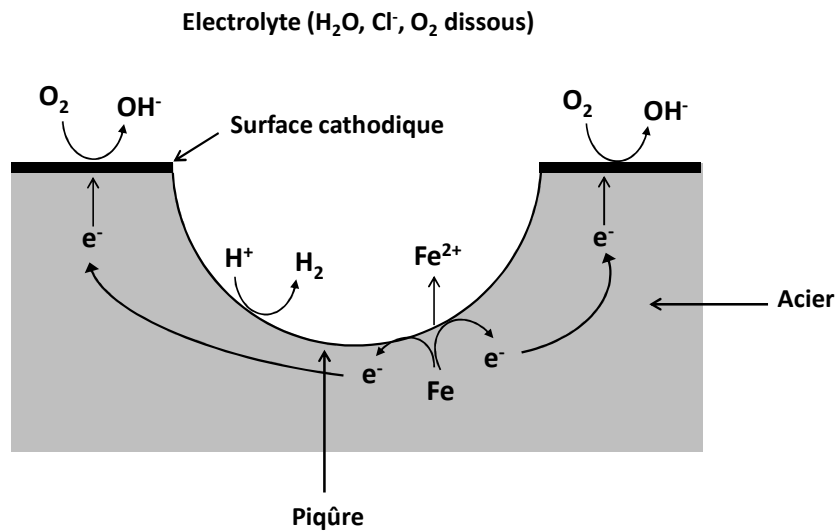


Figure VI-3: Situation initiale de corrosion par piqûres modélisée.

Les réactions anodiques dans la piqûre peuvent être très rapides, en fonction de l'aire de la zone cathodique se trouvant à proximité. Nous avons d'ailleurs simulé la corrosion par couplage pour un rapport minimum d'aire entre les surfaces cathodique et anodique de $RS_{CA} = 1800$. Un RS_{CA} de 1450 s'était en effet avéré insuffisant pour entretenir le processus de couplage.

VI.3.b. Compétition entre corrosion par piqûres et corrosion généralisée : confrontation des modèles de propagation de la corrosion des aciers au carbone avec les lois semi-empiriques

L'ensemble des lois semi-empiriques décrivant la vitesse de corrosion des aciers non alliés dans des conditions proches de celles qui seront rencontrées dans celles du stockage conduisent à penser que la corrosion généralisée contrôlera la consommation de l'acier. Cependant il reste à confirmer que la perte d'épaisseur de métal par corrosion généralisée sera, sur des durées d'exposition longues, toujours supérieure à la perte d'épaisseur résultant de la corrosion localisée. Pour cela, il a semblé nécessaire de développer des modèles simples de corrosion localisée (et généralisée) permettant d'effectuer des études paramétriques.

A l'issue de ces études paramétriques, les simulations de la propagation d'une piqure, initialement amorcée (Figure VI-4 (a)) selon les hypothèses avancées dans le paragraphe précédent, ont montré deux tendances :

- un évasement de la piqure dans la majorité des cas (Figure VI-4 (b)), qui conforte les prévisions du comportement en corrosion des aciers décrites dans la littérature. Nous y reviendrons dans la dernière partie de cette discussion ;
- une croissance en profondeur de la piqure dans les conditions les plus agressives où la loi de vitesse d'oxydation du métal dépend du pH en surface.

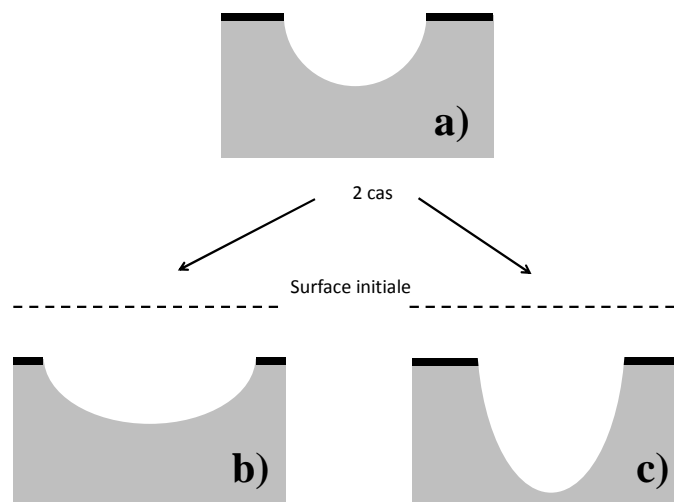


Figure VI-4 : Scénario de propagation d'une piqure sur le fer : (a) : piqure hémisphérique initiale ; (b) : évasement ; (c) : croissance en profondeur.

a) Entretien de la corrosion par piqures au cours du stockage ?

L'ensemble de nos résultats montre que les conditions dans lesquelles une piqure sur acier croît en profondeur sont très limitées, puisque seule une loi d'oxydation fonction du pH, et dans une gamme de potentiel restreinte, peut conduire à ce type de situation. La différence majeure avec les aciers inoxydables, pour lesquels cette situation est fréquemment rencontrée, est dans les constantes d'hydrolyse, beaucoup plus élevées pour les éléments d'alliage (principalement le chrome) que pour le fer. Par ailleurs, le pH en surface du métal sera très vraisemblablement tamponné par le milieu (de l'ordre de 7) dans le cas d'une surface métallique en contact avec l'argile du COx.

Lorsque la totalité de l'oxygène aura été consommée par la corrosion ou par les micro-organismes (conditions anoxiques), la corrosion par piqûres, sera limitée.

La corrosion généralisée de la surface externe a quant à elle été simulée en milieu anoxique (cf. *Annexe A*), chloruré et carbonaté (pour un CIT = 5.10^{-3} mol/L). Les conditions thermodynamiques ont permis de prévoir la précipitation d'une couche de sidérite d'épaisseur égale à 500 μm , avec une compacité croissante à l'approche du métal. Le potentiel de corrosion simulé est de - 0,9 V/ECS et le pH égale à 7 car tamponné par les carbonates. Ces conditions sont caractéristiques des milieux réducteurs comme le sera à terme celui du stockage dans la période anoxique. Afin d'être représentatif des conditions de stockage, le modèle devra cependant prendre en compte la réduction de l'eau, des ions Fe^{3+} et l'évolution de la température dans le milieu. Par ailleurs, il faudra être en mesure de prévoir l'évolution de la concentration en chlorure. En effet, King, en reprenant les études effectuées sur l'influence du milieu sur la propagation de la corrosion par piqûres [26], a rappelé, qu'en milieu anoxique et proche de la neutralité (pH = 7-8,5) à 50 °C, l'augmentation de la teneur en chlorure (entre 0 et 80 ppm) conduisait à une instabilité du film passif se traduisant par une sensibilité accrue à la corrosion par piqûres

On peut donc raisonnablement penser que la corrosion par piqûres ne sera pas la forme de corrosion prépondérante à long terme, et qu'il faut s'orienter plutôt sur une simulation de la corrosion généralisée dans un milieu poreux constitué de phases solides primaire (argile) et secondaire (produits de corrosion). Les bases de cette simulation de la corrosion généralisée sont décrites en *Annexe A*.

b) Facteurs électrochimiques expliquant les lois semi-empiriques

De nombreux auteurs (en particulier Gras [110], et la JNC [40]) ont contribué à l'établissement des lois semi-empiriques décrites dans le *Chapitre I*. Toutes conditions confondues (anoxique ou aéré...) ces lois expriment, qu'à long terme, la corrosion généralisée est le processus dominant pour l'acier non allié ou l'acier au carbone.

Ces lois semi-empiriques trouvent une justification physique à travers les simulations et les expériences réalisées au cours de ce travail :

La chute ohmique

La chute ohmique à l'intérieur des piqûres a souvent été évoquée comme un facteur limitant sa vitesse de propagation. Les modèles réalisés au cours de ce travail ont permis de simuler numériquement le gradient de potentiel entre le fond et la surface externe à proximité de la piqûre. Il en résulte une distribution non homogène de la densité de courant le long de la paroi de la piqûre, conduisant à un courant plus élevé en bord. Il s'ensuit un évasement spontané de la piqûre. Il n'est pas possible d'affirmer que de si faibles chutes ohmiques (une dizaine de millivolts d'après les simulations), suffisent à l'évasement d'une piqûre d'environ 50 μm de rayon. Cependant l'apparition de phases solides à l'intérieur de la piqûre accentue la chute ohmique.

Précipitation du film salin

L'accumulation d'anions dans la piqûre entraîne la précipitation d'un film salin. Ce film est probablement tétrahydraté, de formule $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'interprétation donnée au terme du *Chapitre IV*, selon laquelle le film salin serait composé d'une couche externe poreuse et d'une couche interne plus dense, est en accord avec les observations généralement faites sur les propriétés des films salins formés sur le nickel, l'aluminium ou le fer. La protection de l'acier dépendra particulièrement de la nature des couches protectrices formées (porosité, résistance, épaisseur) et de leur vitesse de dissolution, car leur présence va nécessairement augmenter la chute ohmique entre le fond de la piqûre et la surface externe.

De l'environnement réel et du stade de développement du défaut (piqûre) concerné, dépendra la chute ohmique, qui contrôlera la progression de la piqûre. Dans toute utilisation prédictive des modèles testés dans ce travail, il sera donc important de bien définir :

- les lois électrochimiques : lois de vitesse d'oxydation du métal et de réduction (eau, proton, oxygène), loi de précipitation des phases solides, vitesse de dissolution des couches d'oxyde, vitesse de corrosion généralisée de la surface externe ;
- les conditions particulières du stockage : température, potentiels, pH, anions.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le dimensionnement des surconteneurs de stockage renfermant les colis de déchets hautement radioactifs doit garantir une résistance à la corrosion pendant plusieurs milliers d'années. Les aciers au carbone ont été choisis comme matériau du surconteneur. Leur mode de dégradation correspond à un phénomène de corrosion généralisée, dont les processus sont *a priori* prévisibles. Cependant, dans une logique de sûreté, on ne peut négliger l'**éventualité** de la **propagation** d'une forme de **corrosion localisée** comme la **piqûre**. Les lois semi-empiriques de la littérature ont montré que la vitesse de corrosion localisée décroît, *a priori*, plus vite que la vitesse de corrosion généralisée. Néanmoins, pour valider ces résultats, l'apport de la simulation paraît indispensable.

Afin de répondre à la problématique complexe de compétition entre corrosion localisée et généralisée, il est nécessaire de réaliser des **simulations numériques**, à partir de **modèles** de corrosion, permettant d'aller au-delà de la compréhension des processus physico-chimiques de propagation de la corrosion dans différents milieux relatifs à ceux du stockage en couche géologique profonde.

Des **modèles** de propagation de la corrosion localisée (piqûre polarisée, piquûre en potentiel libre ou en situation de couplage), s'appuyant sur une validation expérimentale sur électrodes occluses, ont permis de définir des critères d'arrêt/propagation de la corrosion localisée et d'amorcer une comparaison avec la simulation de la **corrosion généralisée**. Au terme des études, nous pouvons affirmer que, pour le fer et les aciers au carbone, la chute ohmique (dans la cavité, ou entre le défaut et la surface externe), le **confinement**, l'aire de **surface réactive**, le **pH du milieu** et l'apparition de **phases solides**, contrôlent, de façon indépendante ou liée, la propagation de la corrosion par piquûres.

Lors de la phase initiale du stockage, l'environnement humide sera aéré et donc, dans ces conditions, le développement d'une piqûre se fera suivant le scénario simulé au *Chapitre V*. Les simulations réalisées ont confirmé que, dans une **situation de couplage**, c'est le **rapport** entre la **surface** sur laquelle se produisent les réactions **cathodiques** et la **surface réactive**, qui conditionne principalement la vitesse de corrosion localisée. Les densités de courant anodique élevées mises en évidence par les simulations peuvent avoir plusieurs origines : en effet, dans l'approche décrite dans ce mémoire, la totalité de la surface externe est considérée cathodique, la précipitation d'espèces solides n'a pas été simulée et le taux de recouvrement n'a pas été pris en compte.

Ainsi, en situation de couplage, la simulation permet de mieux cerner certains facteurs qui peuvent être à l'origine de la diminution de la vitesse de corrosion localisée, voire de l'arrêt de la corrosion :

- (i) la couche d'oxyde isolante sur la surface externe devient poreuse : le couplage est maintenu, mais la vitesse de corrosion par piqûres diminuée, en raison de la diminution du nombre de sites cathodiques. Le rapport entre les surfaces cathodique et anodique diminue ;
- (ii) il existe un opercule d'oxyde poreux au-dessus de la piqûre. Si le confinement du milieu augmente, en raison de l'évolution de la géométrie du défaut : la précipitation de chlorure de fer (II) peut être favorisée en fond de cavité. La combinaison de ces deux phénomènes peut mener au **colmatage** progressif de la piqûre, puis à l'**arrêt** de la corrosion.

Dans les deux situations, c'est en fait la chute ohmique qui est le facteur moteur contribuant à l'**évaselement** ou au **ralentissement** de la progression du fond de la piqûre, par rapport à la surface externe. Ce phénomène, identifié dans la majorité des simulations, comme dans celles relatives aux essais sur électrodes occluses, conforte les lois semi-empiriques issues de la littérature et évoquées au *Chapitre I*.

Afin de valider numériquement les lois semi-empiriques proposées pour expliquer la compétition entre la corrosion généralisée et la corrosion par piqûres, il serait nécessaire de simuler la propagation de la corrosion par piqûres dans des milieux agressifs (pH acides, présence de chlorures et de sulfates et espèces sulfures), que l'on peut rencontrer dans des zones très confinées d'une structure en acier, et plus spécifiquement en condition anoxique.

Par ailleurs, il faudrait s'appuyer sur les simulations de la corrosion généralisée réalisées en milieu anoxique.

La comparaison des vitesses de corrosion localisée et généralisée permettrait ainsi d'évaluer la fiabilité des lois semi-empiriques décrivant globalement l'endommagement par corrosion, à long terme, des aciers au carbone. Dans ce cas, il est nécessaire de réaliser la simulation par éléments finis avec un maillage mobile plus performant, de façon à décrire, pour des périodes suffisamment longues, une telle compétition entre les deux formes de corrosion.

Finalement, le comportement et le rôle des films d'oxyde doivent impérativement être simulés :

- (i) en définissant précisément les lois de vitesse d'oxydation et de précipitation ;
- (ii) en ajoutant dans le modèle un terme décrivant l'augmentation de la valeur de la chute ohmique induite par la présence des films d'oxyde ;
- (iii) en intégrant, dans la loi de vitesse d'oxydation, le taux de recouvrement de la surface du métal au cours de la dissolution.

L'ensemble de ces remarques, tant sur l'écriture des modèles que sur les améliorations des techniques de simulation numérique, montre qu'il est encore possible de progresser dans le domaine de la modélisation et de la simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres des aciers au carbone en milieu chloruré.

TABLES DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Schéma des infrastructures du stockage mis en place pour les déchets HA-VL montrant les différentes barrières de protection (verre/fer/argile) vis-à-vis de l'environnement [4].....	13
Figure I-2 : Schéma des principales réactions de formation et de transformations des produits de corrosion de l'acier non allié en milieu aéré, désaéré et carbonaté (d'après King et Stroes-Gascoyne [26]).....	26
Figure I-3 : Piqûres sur aciers non alliés.	29
Figure I-4 : Représentation schématique d'une piqûre sur du fer.	30
Figure I-5 : Evolution de la profondeur de corrosion généralisée et localisée [42, 44].....	35
Figure I-6 : Schéma d'une coupe transversale d'un objet archéologique ferreux (D'après Neff [31]).....	38
Figure I-7 : Schématisation du transport des espèces au travers des porosités d'une couche d'oxyde en milieu aéré.	40
Figure I-8 : Données de sortie issues du MPM réalisé sur la corrosion uniforme du cuivre en conditions d'enfouissement [56].	41
Figure I-9 : Modèles 1D et 2D d'une électrode occluse.	43
Figure I-10 : Cellule expérimentale pour les mesures de densités de courant sur piqûre artificielle (d'après [68]).	44
Figure II-1 : Représentation d'une géométrie 2D approchée par MEF (maillage triangulaire, conditions du sous-domaine et aux limites).	59
Figure II-2 : Micrographie d'une attaque au Nital sur fil de fer de 250 μm de diamètre (pureté 99,5 %).	90
Figure II-3 : Méthodes d'enrobage pour fil métallique de 250 μm de diamètre.....	91

Figure II-4 : Représentation de la station de travail pour les mesures électrochimiques sur électrodes occluses.	92
Figure II-5 : (a) Circuit équivalent dit de Randles d'un système de corrosion simple et (b) Impédance du circuit électrique de Randles représentée dans le plan complexe.....	94
Figure III-1 : Représentation de la situation de piqûre en régime potentiostatique envisagé dans les simulations (δ est l'épaisseur de la couche de diffusion).	100
Figure III-2 : Géométrie du modèle de piqûre en régime potentiostatique avec le maillage du domaine, h est l'épaisseur d'électrolyte et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion.	101
Figure III-3 : Courbes de polarisation calculées analytiquement pour différents pH, pour une électrode de fer pur de 50 μm de rayon ; $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$, $\delta = 500 \mu\text{m}$ et $n_H = 0$	102
Figure III-4 : Vérification des hypothèses dans l'électrolyte pour une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon ; $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$, $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$, $Z = 0$: fond de la piqûre (modèle Pit).	105
Figure III-5 : Evolution des variables physico-chimiques en fond de piqûre en fonction de $[\text{Cl}^-]_0$ pour une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon à $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$, (modèle Pit).	107
Figure III-6 : Profil de concentration dans le milieu pour une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon, pour un potentiel imposé de (a) $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$ et (b) $V_m = -0,3 \text{ V/ECS}$; $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$, $Z = 0$: fond de la piqûre (modèle Pit).	109
Figure III-7 : Apparition de $\text{FeCl}_{2(s)}$ en fond de cavité en fonction du potentiel appliqué pour une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon et $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ (modèle Pit).	111
Figure III-8 : Domaine de stabilité de $\text{FeCl}_{2(s)}$ dans le milieu en fonction de la concentration initiale en chlorure pour une piqûre hémisphérique de 50 μm de rayon (modèle Pit)... ..	112
Figure III-9 : Représentation des géométries de piqûre choisies pour les simulations numériques.	114
Figure III-10 : Chute ohmique dans la piqûre en fonction de θ , pour une piqûre de 50 μm de rayon ; $[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$ (modèle Pit).	115

Figure III-11 : Chute ohmique dans la piquûre en fonction de θ et du rayon de piquûre ; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = - 0,6 \text{ V/ECS}$ (modèle Pit).....	116
Figure III-12 : Densité de courant anodique le long de la paroi métallique de la piquûre pour différentes géométries ; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = - 0,6 \text{ V/ECS}$, $R = 0$: fond de piquûre (modèle Pit).....	117
Figure III-13 : pH en fond de cavité pour différents R_{pit} et θ ; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = - 0,6 \text{ V/ECS}$ (modèle Pit).....	118
Figure III-14 : pH en fond de piquûre pour différents (R_{pit} , θ , V_m) ; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ (modèle Pit).	119
Figure III-15 : Seuils d'apparition de $FeCl_{2(s)}$ dans le milieu en fonction du potentiel appliqué pour différentes géométries initiales de piquûre, $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ (modèle Pit).....	121
Figure III-16 : Représentation schématique d'une piquûre dans laquelle la diffusion est inférieure à celle du milieu extérieur pour simuler la présence de phase solide dans la cavité.	124
Figure III-17 : Evolution (a) du potentiel d'électrode et (b) de la densité de courant, en fonction du facteur de porosité pour une piquûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = - 0,6 \text{ V/ECS}$ (modèle Pit_εDiff_fixe).	125
Figure III-18 : Vitesse de corrosion en bord et en fond de piquûre en fonction du temps. La piquûre initiale est hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl^-]_0 = 10^{-3} \text{ M}$ et $V_m = - 0,3 \text{ V/ECS}$	127
Figure III-19 : Evolution de la porosité du milieu depuis le fond de la piquûre au cours du temps pour une piquûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $V_m = - 0,2 \text{ V/ECS}$, $Z = 0$: fond de piquûre (modèle_Pit_εDiff_variable).	130
Figure III-20 : Densité de courant anodique le long de la piquûre en fonction de la porosité du milieu au cours du temps pour une piquûre hémisphérique de $50 \mu\text{m}$ de rayon ; $[Cl^-]_0 = 0,001 \text{ M}$ et $V_m = - 0,2 \text{ V/ECS}$, $R = 0$: fond de piquûre (modèle Pit_εDiff_variable).	130

Figure III-21 : Courbes de polarisation obtenues par résolution analytique pour un acier doux de 50 μm de diamètre, en fonction du pH et pour différentes lois de vitesse anodique ($\delta = 500 \mu\text{m}$).....	132
Figure III-22 : Courbes expérimentales de polarisation réalisées sur acier P265GH en solution tampon à base de phosphate de sodium disodique (Na_2HPO_4 0,5 M) et d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, H_2O 0,5 M) désaéré (électrode tournante : 3000 rpm).	133
Figure III-23 : Densité de courant le long de la paroi métallique d'une piqure hémisphérique de 50 μm de rayon pour différentes lois de vitesse anodique et potentiels imposés ($[\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ M}$).....	135
Figure III-24 : Evolution morphologique de la paroi métallique d'une piqure hémisphérique en fonction de la loi de vitesse d'oxydation ($R_{\text{pit}} = 50 \mu\text{m}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 10^{-3} \text{ M}$ et $v_m = -0,3 \text{ V/ECS}$).	137
Figure III-25 : Evolution morphologique de la paroi métallique d'une piqure hémisphérique en fonction de la loi de vitesse d'oxydation ($R_{\text{pit}} = 50 \mu\text{m}$, et $V_m = -0,6 \text{ V/ECS}$).	139
Figure III-26 : Scénario (1) d'évasement d'une piqure (loi de vitesse d'oxydation fonction du potentiel d'électrode).....	142
Figure III-27 : Scénario (2) de croissance d'une piqure en profondeur pour des potentiels imposés très cathodiques (loi de vitesse d'oxydation fonction du potentiel d'électrode et du pH).....	142
Figure IV-1 : (a) Courbe de polarisation sur une électrode de fer (99,5 %) de 50 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M (vitesse de balayage : 2 mV/s) ; (b) Schéma d'une électrode occluse à parois isolantes.....	147
Figure IV-2 : Dissolution potentiostatique sur électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.....	148
Figure IV-3 : Profondeur de cavité dissoute en fonction du temps pour différents potentiels imposés sur électrode de fer (99,5 % de pureté) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.....	149

Figure IV-4 : Observation optique de cavités créées sous contrôle potentiostatique d'une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.	150
Figure IV-5 : Courbe intensité-potentiel pour une électrode de fer (99,5 %) de 50 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M, pour une cavité de 360 μm de profondeur (vitesse de balayage : 10 mV/s).....	153
Figure IV-6 : Courbe intensité-potentiel pour une électrode de fer (99,5%) de 250 μm de diamètre pour une cavité de 480 μm de profondeur en milieu NaCl 1 M pendant 5 cycles (vitesse de balayage : 10 mV/s).....	153
Figure IV-7: Courbe intensité-potentiel pour une électrode de fer (99,5%) de 250 μm de diamètre pour une cavité de 220 μm de profondeur en milieu NaCl 1 M pendant 5 cycles (vitesse de balayage : 5 mV/s).....	154
Figure IV-8 : I_{lim} en fonction de l'inverse de la profondeur de piqure pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M et une électrode de fer (99,9 %) de 250 μm de diamètre en milieu HCl 1 M.	157
Figure IV-9: Distribution du pH dans des cavités de profondeur égales à (a) 500 μm à $t = 0$ s, (b) 1 mm à $t = 1,5 \cdot 10^4$ s et (c) 1,5 mm à $t = 11$ h, pour des électrodes de fer de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M (modèle lip_IIlim).....	159
Figure IV-10 : Gradient de concentration en fer (Fe^{2+}) dans des cavités de différentes profondeurs, dans le cas d'une électrode de fer de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M (modèle lip_IIlim).....	159
Figure IV-11 : i_{pic} en fonction de l'inverse de la profondeur de piqure pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.	160
Figure IV-12 : Potentiels de précipitation et de transition en fonction de l'inverse de la profondeur de piqure, pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.....	161
Figure IV-13 : Courbe de polarisation sur électrode de fer de 250 μm de diamètre, 1 M NaCl, 500 μm de profondeur : courbe rouge : Φ pris à la surface métallique ; courbe noire : Φ pris à 6 cm de la surface métallique (modèle lip_IRdrop).	163

Figure IV-14 : Méthode numérique de détermination de la concentration de sursaturation C_{ss} sur électrode occluse.	164
Figure IV-15 : Diagramme de Nyquist mesuré sur Fe 99,5 % en potentiel libre (- 0,4 V/ECS) pour une profondeur de cavité de 1,4 mm en milieu NaCl 1 M.....	167
Figure IV-16 : Evolution du courant (rouge) et de la résistance R_s (noir) en fonction du temps au cours du Balayage aller-retour en potentiel (bleu) pour une cavité de profondeur $X = 480 \mu\text{m}$ en milieu NaCl 1 M (R_s : impédance mesurée à 50 kHz).	168
Figure IV-17 : Résistance R_s en fonction de la profondeur de cavité en milieu NaCl 1 M (R_s : impédance mesurée à 50 000Hz).	169
Figure IV-18 : Courbe typique de réponse en courant durant les sauts de potentiel de différentes amplitudes pour une électrode de fer, 250 μm de diamètre, NaCl 1 M ($X = 1,2 \text{ mm}$ à $X = 1,75 \text{ mm}$).....	170
Figure IV-19 : Résistance totale en fonction de la profondeur de la piqure pour une électrode de fer (99,5 %) de 250 μm de diamètre en milieu NaCl 1 M.....	171
Figure IV-20 : Résistance totale mesurée au cours de voltamétries cycliques pour des cavités de différentes profondeurs X en milieu NaCl 1 M.....	174
Figure IV-21: Résistance totale mesurée au cours de voltamétries cycliques pour une cavité de $X = 1,1 \text{ mm}$ de profondeur en milieu NaCl 1 M.	175
Figure IV-22 : Différence de potentiel à travers le film salin en fonction de la résistance, pour une cavité de 660 μm de profondeur dans le cas d'une électrode de fer (99,5 %) (phase 1 de la croissance du film salin).	178
Figure IV-23: Variation de l'épaisseur de film salin en fonction du potentiel imposé pour une cavité de 660 μm de profondeur de piqure dans le cas d'une électrode de fer (99,5 %).	179
Figure IV-24 : Gradient de potentiel en fonction de la profondeur X de la cavité, pour cinq voltamétries cycliques, dans le cas d'une électrode de fer (99,5 %) en milieu NaCl 1 M.	180

Figure V-1 : Représentation de la situation de couplage envisagée dans les simulations (δ est l'épaisseur de la couche de diffusion).....	187
Figure V-2 : Géométrie du modèle avec le maillage du domaine, h est l'épaisseur d'électrolyte et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion.....	187
Figure V-3 : Diagramme d'Evans simulé, dans le cas d'une piqûre de 50 μm rayon ($S_A = 0,0157 \text{ mm}^2$) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($S_C = 0,28 \text{ cm}^2$), (modèles Pola_Fe et Pola_O ₂).....	190
Figure V-4 : Densités de courant le long de la surface d'une piqûre de 50 μm rayon ($S_A = 0,0157 \text{ mm}^2$) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($S_C = 0,28 \text{ cm}^2$), (modèle Galva).....	191
Figure V-5 : Profil radial du potentiel d'électrode à différentes hauteurs h , dans le cas d'une piqûre de 50 μm rayon ($S_A = 0,0157 \text{ mm}^2$) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($S_C = 0,28 \text{ cm}^2$), (modèle Galva).....	192
Figure V-6 : Cartographie du potentiel d'électrode ($V_m - \Phi$) dans le milieu dans le cas d'une piqûre de 50 μm rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), (modèle Galva).....	193
Figure V-7 : Profil normal de potentiel d'électrode selon $R = 0$, dans une piqûre de 50 μm rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva).....	194
Figure V-8 : Profil radial de potentiel d'électrode à $h = 150 \mu\text{m}$, dans le cas d'une piqûre de rayon 50 μm couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva).....	195
Figure V-9 : Cartographie du pH dans le milieu dans le cas d'une piqûre de 50 μm rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), (modèle Galva).....	196

- Figure V-10 : Profil radial de pH à $h = 150 \mu\text{m}$, dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva)..... 197
- Figure V-11 : Profil normal de pH selon $R = 0$, dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 3 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 1800$), $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$) ou $L_C = 7 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 9800$), (modèle Galva)..... 197
- Figure V-12 : Profils normaux de concentration selon $R = 0$, dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva)..... 198
- Figure V-13 : Profils radiaux de concentration à $h = 150 \mu\text{m}$, dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva)..... 199
- Figure V-14 : Cartographie présentant la présence de la phase $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ susceptible de se former dans le milieu, dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva). 200
- Figure V-15 : Cliché MEB d'une piqûre sur un acier au carbone en milieu acide borique ($\text{ph} \approx 9,5$; $E \approx -200 \pm 50 \text{ mV/ECS}$; $85/95^\circ \text{C}$) [108]. 201
- Figure V-16 : Apparition d'oxydes sur un site de corrosion localisée..... 201
- Figure V-17 : Représentation d'une piqûre et de son opercule constitué de produits de corrosion solides..... 202
- Figure V-18 : Profil normal de potentiel d'électrode selon $R = 0$ et pour différents coefficients de porosité ε , dans une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqûre) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_ediff). 203
- Figure V-19 : Profil radial de potentiel d'électrode à $h = 150 \mu\text{m}$ et pour différents coefficients de porosité ε , dans le cas d'une piqûre de $50 \mu\text{m}$ rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_ediff). 204

Figure V-20 : Profil normal de pH selon $R = 0$ et pour différentes porosités ε dans une piqure de $50\ \mu\text{m}$ rayon ($Z = 0$: fond de la piqure) couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5\ \text{mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_εdiff).	205
Figure VI-1: Diagramme potentiel-pH de Pourbaix pour le fer à $25\ ^\circ\text{C}$ ($c_0 = 10^{-6}\ \text{mol/L}$). ...	221
Figure VI-2: Illustration des différents scénarios d'évolution de la propagation d'une piqure en présence de corrosion généralisée : (a) évasement de la piqure ; (b) perforation du métal.	222
Figure VI-3: Situation initiale de corrosion par piqures modélisée.	225
Figure VI-4 : Scénario de propagation d'une piqure sur le fer : (a) : piqure hémisphérique initiale ; (b) : évasement ; (c) : croissance en profondeur.	226

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition chimique élémentaire de l'eau porale de l'argilite du Callovo-Oxfordien à 25°C.	15
Tableau I-2 : Loi de dissolution du fer en fonction du pH et de la concentration en chlorures.	22
Tableau I-3 : Sigles mentionnés dans le Tableau I-4.	50
Tableau I-4 : Principaux modèles théoriques de corrosion (uniforme et localisée) basés sur la résolution de l'équation de Nernst-Planck.	51
Tableau II-1 : Termes de production/consommation R_i en fonction du milieu d'étude pour des réactions homogènes (sans précipitation).	63
Tableau II-2 : Termes de production/consommation R_i en fonction du milieu d'étude pour des réactions homogènes et hétérogènes (prise en compte des réactions de précipitation). ..	66
Tableau II-3 : Modèles et formes de corrosion simulées.	70
Tableau II-4 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique.	71
Tableau II-5 : Modèle d'évolution de la propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique.	72
Tableau II-6 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique et en présence de phases solides.....	73
Tableau II-7 : Modèle d'évolution de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique et en présence de phases solides.	74
Tableau II-8 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique et en présence d'un précipité de $\text{FeCl}_{2(s)}$	75

Tableau II-9 : Modèle de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique pour une vitesse d'oxydation dépendante du pH.	77
Tableau II-10 : Modèle d'évolution de propagation de la corrosion par piqûres en mode potentiostatique pour une vitesse d'oxydation dépendante du pH.	78
Tableau II-11 : Modèle de dissolution contrôlée par la diffusion.	79
Tableau II-12 : Modèle de dissolution en régime mixte (Tafel/ohmique).	80
Tableau II-13 : Simulation de la branche anodique (oxydation du fer en ion ferreux) de la courbe de polarisation du fer.	81
Tableau II-14 : Simulation de la branche cathodique (réduction de l'oxygène) de la courbe de polarisation d'un métal en milieu aéré.	82
Tableau II-15 : Modèle de corrosion galvanique en milieu aéré.....	83
Tableau II-16 : Modèle de propagation de la corrosion galvanique en milieu aéré en présence d'un opercule.....	84
Tableau II-17 : Constantes et variables utilisées dans les modèles numériques.	85
Tableau II-18 : Compositions chimiques : spécifications selon la norme NF-EN-10028-2 et mesures effectuées sur l'acier P265GH utilisé pour la Qualification du Mode Opérateur de Soudage (QMOS) par la Société Techméta.....	87
Tableau II-19: Caractéristiques mécaniques : spécifications selon la norme NF-EN-10028-2 et mesures sur l'acier utilisé P265GH pour la Qualification du Mode Opérateur de Soudage (QMOS) par la Société Techméta.	88
Tableau III-1 : Modèles de propagation de la corrosion d'une piqûre en potentiel imposé...	103
Tableau IV-1 : Comparaison des profondeurs déterminées par mesure optique et par le calcul.	150
Tableau IV-2 : Valeurs numériques pour la détermination de C_{ss} sur électrode occluse.....	165

Tableau IV-3 : Calcul de l'épaisseur du film salin pour une profondeur de cavité de 660 μm (pendant les phases 1 et 2 de la croissance du film).....	178
Tableau V-1 : Description des modèles de corrosion localisée en potentiel libre et en régime stationnaire.	188
Tableau V-2 : Rapports de surface cathode/anode ($RS_{C/A}$) en fonction de la géométrie étudiée.	193
Tableau V-3 : E_{coup} et I_{coup} en fonction de $RS_{C/A}$ pour $h = 150 \mu\text{m}$, (modèle Galva).	195
Tableau V-4 : Potentiel et courant de couplage en fonction de ε dans le cas d'une piqure de 50 μm rayon couplée à une surface cathodique de rayon $L_C = 5 \text{ mm}$ ($RS_{C/A} = 5000$), (modèle Galva_édiff).	204
Tableau VI-1 : Conclusions et résultats majeurs acquis sur la corrosion par piqures en milieu chloruré.....	215

ANNEXE A

DEFINITION ET EVALUATION D'UN MODELE DE CORROSION UNIFORME DU FER EN MILIEU ANOXIQUE

ANNEXE A

DEFINITION ET EVALUATION D'UN MODELE DE CORROSION UNIFORME DU FER EN MILIEU ANOXIQUE

Au terme du *Chapitre VI*, nous avons conclu que la simulation définie dans ce travail, consacré à la corrosion par piqûres d'un acier faiblement allié, devait être complétée par un modèle décrivant, pour des hypothèses similaires, la vitesse moyenne de corrosion généralisée. L'objectif était d'évaluer la compétition entre corrosion localisée et corrosion généralisée (Figure VI-2). Dans l'état actuel des recherches, la situation décrite dans la Figure VI-2 reste très schématique. En effet, il est délicat de lier une modélisation de la corrosion localisée en milieu aéré (*Chapitre V*) à celle de la corrosion généralisée en milieu anoxique, comme l'on peut raisonnablement s'y attendre dans les conditions de stockage géologique. Même si en théorie la corrosion par piqûres est simulable en milieu anoxique, comme le montrent les essais galvanostatiques, ces derniers sont réalisés dans des conditions anodiques trop sévères pour être représentatives de celles du stockage [98].

En régime de corrosion généralisée, on a l'habitude de faire l'hypothèse que la vitesse de corrosion est identique en tout point. Il faut cependant garder en tête que ce cas « limite » ne correspond pas, *stricto sensu*, à une situation de corrosion généralisée. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné (*cf. Chapitre I*), les hétérogénéités de composition du milieu extérieur et du métal entraînent une hétérogénéité de distribution des vitesses de corrosion à la surface du métal.

Les valeurs de vitesse de corrosion dont nous disposons, en milieu carbonaté, proviennent essentiellement des équipements courants de production pétrolière [111, 112]. Dans ce domaine, la formation et l'aspect partiellement protecteur de la couche de carbonate sont

particulièrement étudiés. Nous comparerons les valeurs obtenues avec celles issues des essais en Laboratoire reproduisant la composition du milieu naturel [98].

A.1. Présentation du modèle en milieu carbonaté désaéré

A.1.i. Géométrie

La simulation d'un processus de corrosion uniforme a été effectuée sur un système monodimensionnel dans lequel la surface du métal est représentée par un point en $x = 0$, qui est le siège de réactions anodique et cathodique (Figure A.1). Le métal se corrode en conditions anoxiques (l'oxygène n'est plus considéré). On nommera le modèle correspondant *Anox*. L'électrolyte est représenté par un segment de longueur $x = 1$ cm. La concentration initiale en chlorure est fixée à 0,1 mol/L. Par rapport aux modèles précédents, nous avons ajouté les espèces carbonatées : CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 . Le système est ouvert pour toutes les espèces. Un modèle plus représentatif des conditions de stockage nécessiterait de considérer une quantité finie d'oxygène piégée dans le système. L'ensemble des conditions aux limites et du sous-domaine du modèle *Anox* est présenté dans le Tableau A.1

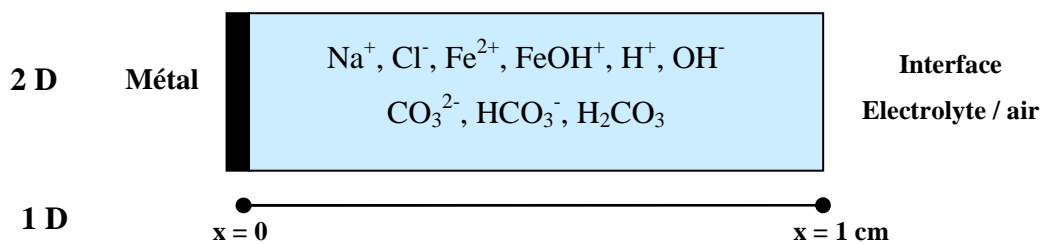


Figure A.1 : Représentation schématique de la corrosion uniforme (2D) et géométrie du modèle.

Tableau A.1 : Modèle de corrosion uniforme en milieu anoxique.



Modèle Anox				
Expérience simulée	Corrosion uniforme en milieu anoxique			
	Porosité variable dans le temps et l'espace ($\epsilon = 1 - C_{FeCO_{3(s)}} 2,97.10^{-5}$)			
Modèle 1D, temporel				
Géométrie	(1) : interface métal/électrolyte (2) : limite de l'électrolyte		<div>(1)  (2)</div>	
Conditions aux limites				
(1) Densité de courant	loi anodique : $i_{Fe} = i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{Fe} = \frac{i_{Fe}}{2F}$		$i_{Fe} = i_{H^+}$	
	loi cathodique : $i_{H^+} = i_{H^+}^0 C_{H^+} \exp\left(\frac{\alpha_{H^+} F (V_m - \Phi)}{RT}\right)$ et $n.N_{H^+} = \frac{i_{H^+}}{F}$; $n.N_{H_2} = -\frac{i_{H^+}}{2F}$			
(2) : concentrations / isolation électrique		cf. $C_i^0 / i = 0$		
Conditions du sous-domaine (CIT = 5.10^{-3} mol/L)				
11 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficient de diffusion	Mobilité	Réaction
Cl ⁻	50.10^{-3} mol/L	ϵD_{Cl^-}	$\epsilon \frac{D_{Cl^-}}{RT}$	0
Na ⁺	50.10^{-3} mol/L	ϵD_{Na^+}	$\epsilon \frac{D_{Na^+}}{RT}$	0
Fe ²⁺	10^{-6} mol/L	$\epsilon D_{Fe^{2+}}$	$\epsilon \frac{D_{Fe^{2+}}}{RT}$	$-R_{Fe} - R_{sFeCO_{3(s)}}$
FeOH ⁺	$3,16.10^{-9}$ mol/L	ϵD_{FeOH^+}	$\epsilon \frac{D_{FeOH^+}}{RT}$	R_{Fe}
H ⁺	10^{-7} mol/L	ϵD_{H^+}	$\frac{D_{H^+}}{RT}$	$R_{Fe} + R_{H_2O} + R_{a_1} + R_{a_2}$
OH ⁻	10^{-7} mol/L	ϵD_{OH^-}	$\epsilon \frac{D_{OH^-}}{RT}$	R_{H_2O}
H ₂	0 mol/L	ϵD_{H_2}	$\epsilon \frac{D_{H_2}}{RT}$	0
H ₂ CO ₃	$1,20.10^{-3}$ mol/L	$\epsilon D_{H_2CO_3}$	$\epsilon \frac{D_{H_2CO_3}}{RT}$	$-R_{a_1}$
HCO ₃ ⁻	$3,80.10^{-3}$ mol/L	$\epsilon D_{HCO_3^-}$	$\epsilon \frac{D_{HCO_3^-}}{RT}$	$R_{a_1} - R_{a_2}$
CO ₃ ²⁻	$0,00190.10^{-3}$ mol/L	$\epsilon D_{CO_3^{2-}}$	$\epsilon \frac{D_{CO_3^{2-}}}{RT}$	$R_{a_2} - R_{sFeCO_{3(s)}}$
FeCO _{3(s)}	0 mol/L	$\epsilon D_{FeCO_{3(s)}}$	$\epsilon \frac{D_{FeCO_{3(s)}}}{RT}$	$R_{sFeCO_{3(s)}}$
$\Phi(t_0)$		0		

Tableau A.1 (suite) : Modèle de corrosion uniforme en milieu anoxique.

Modèle Anox (suite)			
Expérience simulée	Corrosion uniforme en milieu anoxique Modèle 1D, temporel		
Géométrie	(1) : interface métal/électrolyte (2) : limite de l'électrolyte	<div>(1)  (2)</div>	
Réactions homogènes			
Equations	k_f	k_b	K_i
$H_2O \overset{k_{H_2Of}}{\underset{k_{H_2Ob}}{\rightleftharpoons}} H^+ + OH^-$	10^6 mol/L/s	$\frac{k_{H_2Of}}{K_{H_2O}}$	$10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
$Fe^{2+} + H_2O \overset{k_{Fef}}{\underset{k_{Feb}}{\rightleftharpoons}} FeOH^+ + H^+$	$1\ 000 \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_{Fef}}{K_{Fe}}$	$10^{-9,5} \text{ mol/L}$
$H_2CO_{3(aq)} \overset{k_{a1f}}{\underset{k_{a1b}}{\rightleftharpoons}} H^+ + HCO_3^-$	1000 s^{-1}	$\frac{k_{a1f}}{K_{a1}}$	$10^{-6,4} \text{ mol/L}$
$HCO_3^- \overset{k_{a2f}}{\underset{k_{a2b}}{\rightleftharpoons}} H^+ + CO_3^{2-}$	1000 s^{-1}	$\frac{k_{a2f}}{K_{a2}}$	$10^{-10,3} \text{ mol/L}$
Réaction hétérogène			
$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_{3(s)}$	$R_{sFeCO_{3(s)}} = k_r * A * \left(C_{Fe^{2+}} C_{CO_3^{2-}} - K_{sFeCO_{3(s)}} \right)$		

A.1.ii Réactions mises en jeu

La prise en compte des espèces carbonatées implique une modification des réactions utilisées dans le sous-domaine du modèle.

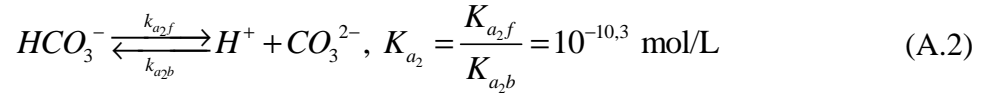
(a) Réactions homogènes

L'autoprotolyse de l'eau et l'hydrolyse des cations métalliques sont toujours considérées dans le milieu. Les nouvelles réactions associées aux carbonates sont :

- la dissociation de l'acide carbonique en ion bicarbonate :

$$H_2CO_3 \xrightleftharpoons[k_{a1b}]{k_{a1f}} H^+ + HCO_3^-, \quad K_{a1} = \frac{K_{a1f}}{K_{a1b}} = 10^{-6,4} \text{ mol/L} \quad (\text{A.1})$$

- la dissociation de l'ion bicarbonate en ion carbonate :



(b) Réaction hétérogène

En l'absence d'oxygène, la sidérite constitue le principal solide observé durant la corrosion des aciers en présence de $CO_{2(diss)}$. La réaction de précipitation associée est :



La valeur de la constante pK_s associée à la réaction (A.3) est égale à 10,5. Cette valeur correspond à une moyenne réalisée sur différentes valeurs reportées dans la littérature, soit : $pK_s = 10,8$ [27], $pK_s = 10,54$ [113] et $pK_s = 10,24$ [114]. Notons que la rouille verte carbonatée et la chukanovite sont également susceptibles de se former en milieu anoxique et carbonaté. Cependant, la réaction de formation de ces composés n'a pas pris en compte dans cette étude.

- (c) Termes de production/consommation :** pour chaque espèce le terme R_i (en mol/L/s) s'exprime de la façon suivante :

$$\begin{aligned} R_{Cl^-} &= R_{Na^+} = 0 \\ R_{Fe^{2+}} &= -R_{Fe} - R_{sFeCO_3} \\ R_{FeOH^+} &= R_{Fe} \\ R_{H^+} &= R_{Fe} + R_{H_2O} \\ R_{OH^-} &= R_{H_2O} \\ R_{H_2CO_3} &= -R_{a1} \\ R_{HCO_3^-} &= R_{a1} - R_{a2} \\ R_{CO_3^{2-}} &= R_{a2} - R_{sFeCO_3} \\ R_{FeCO_{3(s)}} &= R_{sFeCO_3} \end{aligned} \quad \text{Avec} \quad \begin{aligned} R_{Fe} &= k_{Fef} C_{Fe^{2+}} - k_{Feb} C_{H^+} C_{FeOH^+} \\ R_{H_2O} &= k_{H_2Of} - k_{H_2Ob} C_{H^+} C_{OH^-} \\ R_{FeCO_{3(s)}} &= R_s \\ R_{a1} &= k_{a1f} C_{H_2CO_3} - k_{a1b} C_{HCO_3^-} C_{H^+} \\ R_{a2} &= k_{a2f} C_{HCO_3^-} - k_{a2b} C_{CO_3^{2-}} C_{H^+} \end{aligned}$$

où R_s représente la vitesse de précipitation de la sidérite. Différentes cinétiques ont été proposées dans la littérature. Elles sont de la forme :

$$R_s = \frac{A}{V} \cdot k_r \cdot K_s \cdot f(S) \quad (\text{A.4})$$

avec :

- A/V : ratio surface disponible/volume de solution. Il évolue donc localement. D'après les rares descriptions de ce rapport dans la littérature, Nésic propose une relation fonction de la porosité du film d'oxyde [115]. Etant donné que nous ne prenons pas encore en compte le recouvrement de la surface par les précipités de sidérite, nous avons gardé un rapport constant de 0,01 dans nos simulations. Il est noté A .
- K_s : produit de solubilité ;
- S : terme de sursaturation $\frac{a_{Fe^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_s}$ et $f(S)$ est une fonction de premier ou second ordre.
- k_r : caractérise une dépendance de la cinétique de précipitation avec la température de type Arrhenius : $k_r = \exp\left(a - \frac{E_a}{RT}\right)$, où $\ln(a)$ désigne le facteur préexponentiel et E_a l'énergie d'activation.

L'expression semi-empirique de Nancollas [116], modélise le mieux les expériences de Johnson et Tomson [82] dans le cas de la sidérite. Elle s'écrit :

$$f(S) = \left(S^{1/2} - 1\right)^2 \quad (\text{A.5})$$

La cinétique obtenue par Van Hunnick [117] démontre une meilleure description de ses expériences, notamment pour des niveaux de sursaturation S allant jusqu'à 10^3 . Sa mise en équation conduit à l'expression suivante :

$$f(S) = (S - 1)(1 - S^{-1}) \quad (\text{A.6})$$

La loi cinétique utilisée dans nos modèles a été simplifiée sous la forme suivante :

$$f(S) = (S - 1) \quad (\text{A.7})$$

A l'instar de Van Hunnick, cette loi linéaire nécessitera sûrement quelques corrections, pour une meilleure estimation de la vitesse de précipitation de la sidérite, et par conséquent de l'épaisseur de la couche formée.

En ce qui concerne les constantes de la loi d'Arrhenius, nous avons choisi les valeurs de Van Hunnick ($a = 52,4$ et $E_a = 119,8$ kJ/mol), qui propose une équation pour la cinétique de précipitation de la sidérite plus fiable sur une grande plage de niveau de sursaturation S . Nous supposons enfin que les coefficients d'activité des ions fer et carbonate sont égaux à l'unité. Les activités seront donc assimilées aux concentrations.

(d) Calcul des concentrations en carbonate

Les simulations sont effectuées dans un électrolyte présentant une concentration en carbone inorganique total (CIT) fixe et égale à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L [9] :

$$CIT = C_{H_2CO_3} + C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{A.8})$$

D'après l'expression du CIT et des constantes d'équilibre K_{a_1} et K_{a_2} de la première et deuxième dissociation respectivement, la concentration de chaque forme acido-basique peut être calculée :

$$C_{H_2CO_3} = \frac{CIT}{1 + \frac{K_{a_1}}{C_{H^+}} + \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{C_{H^+}^2}} \quad (\text{V.2})$$

$$C_{HCO_3^-} = \frac{CIT}{1 + \frac{C_{H^+}}{K_{a_1}} + \frac{K_{a_2}}{C_{H^+}}} \quad (\text{V.3})$$

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{CIT}{1 + \frac{C_{H^+}^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{C_{H^+}}{K_{a_2}}} \quad (\text{V.4})$$

Le diagramme de prédominance des espèces carbonatées présentes dans l'électrolyte étudié est tracé sur la Figure A.2.

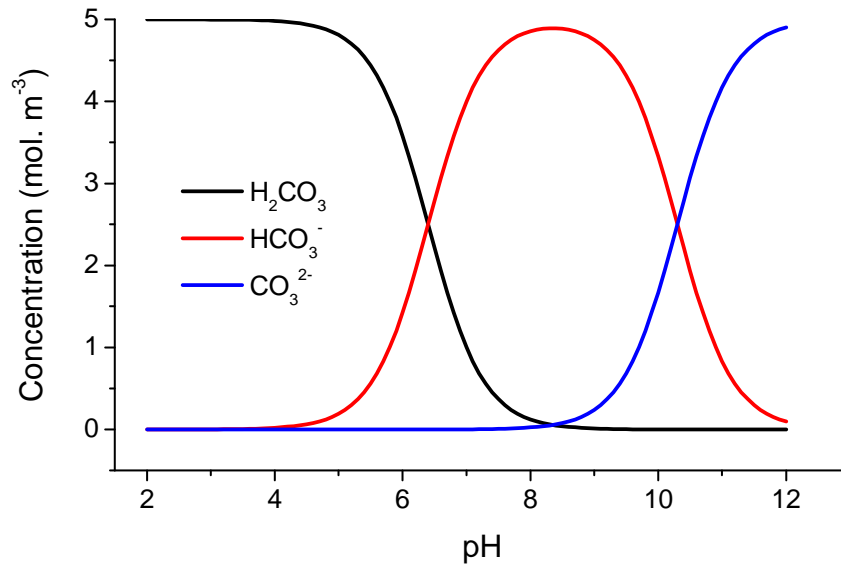


Figure A.2 : Diagramme de prédominance des carbonates, CIT = 5 mol.m⁻³

(e) Les réactions électrochimiques :

Nos modèles de corrosion uniforme ne tiennent pas compte de la réaction de réduction de l'acide carbonique, par manque de données cinétiques et pour simplifier le modèle. L'oxydation du fer et la réduction du proton sont les seules réactions électrochimiques considérées, avec des lois cinétiques identiques à celles utilisées précédemment. L'égalité des courants est donc respectée :

$$I_{Fe} = I_{H^+} \quad (A.12)$$

A.2. Mise en évidence de la précipitation de la sidérite

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la sidérite est l'espèce qui, thermodynamiquement, a le plus de probabilité de se former en milieu carbonaté et dépourvu d'oxygène. L'objectif de cette étude est de simuler l'effet que peut avoir la formation de sidérite sur les flux de matières et donc, *in fine*, sur la vitesse de corrosion du métal.

En suivant la même démarche que pour la précipitation du chlorure de fer (*cf. Chapitre III*), nous avons fait intervenir la vitesse de précipitation de la sidérite exprimée dans l'équation (A.4) avec $f(S) = (S - 1)$.

La sidérite est assimilée à une espèce immobile dans le milieu, c'est-à-dire qu'on lui impose un coefficient de diffusion nul dès que cette espèce précipite. Ainsi, de la sidérite apparaît en chaque point de l'espace où la saturation en $FeCO_{3(s)}$ est atteinte. Le coefficient de diffusion des autres espèces est donc affecté du facteur de porosité ε , calculé en ce point en considérant le volume molaire de la sidérite. Les coefficients de diffusion de chaque espèce ont alors pour expression : $D_i' = \varepsilon * D_i$. La porosité, fonction de l'espace et du temps, est calculée de la façon suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_{tot}} = \frac{V_{tot} - V_{FeCO_{3(s)}}}{V_{tot}} = 1 - \frac{V_{FeCO_{3(s)}}}{V_{tot}} \quad (A.13)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{C_{FeCO_{3(s)}} * M_{FeCO_{3(s)}}}{\rho_{FeCO_{3(s)}}} \quad (A.14)$$

avec :

- $C_{FeCO_{3(s)}}$: concentration locale en $FeCO_{3(s)}$
- $M_{FeCO_{3(s)}} = 115,9 \text{ g.mol}^{-1}$: masse molaire de $FeCO_{3(s)}$
- $\rho_{FeCO_{3(s)}} = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$: masse volumique de $FeCO_{3(s)}$

La Figure A.3 présente l'évolution du coefficient de porosité dans le milieu depuis la surface du métal. Plus la quantité de carbonates de fer est importante, plus la porosité du milieu est faible. $FeCO_{3(s)}$ s'accumule à la surface du fer sur une épaisseur de 600 μm environ. Sur la Figure A.4 est représenté le coefficient de porosité à l'interface métal/solution (en $x = 0$). La porosité est nulle au bout de 300 ans environ. Le transport des espèces est alors bloqué. La Figure A.3 et la Figure A.4 montrent que la diminution de la porosité peut être assimilée à la formation d'une couche de sidérite de plus en plus compacte à la surface du métal.

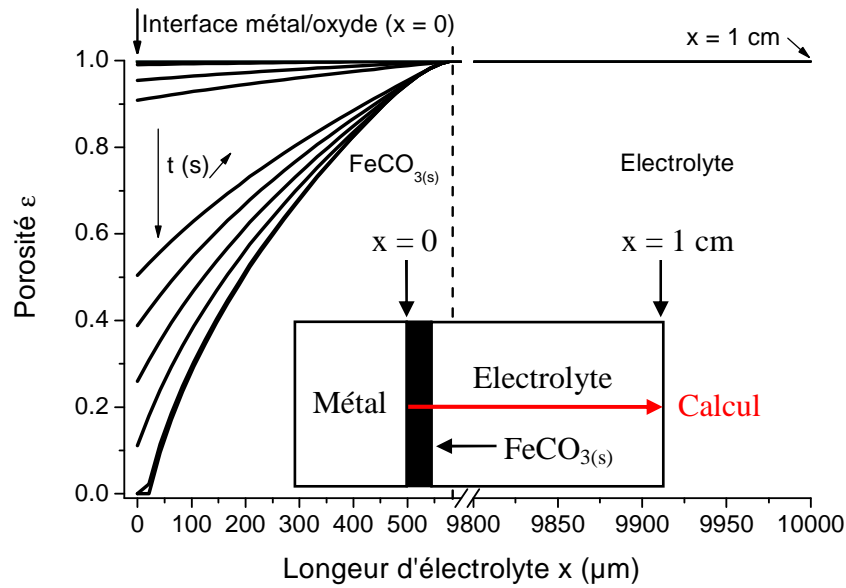


Figure A.3 : Evolution de la porosité du milieu ($x = 0$: surface du métal), (modèle Anox).

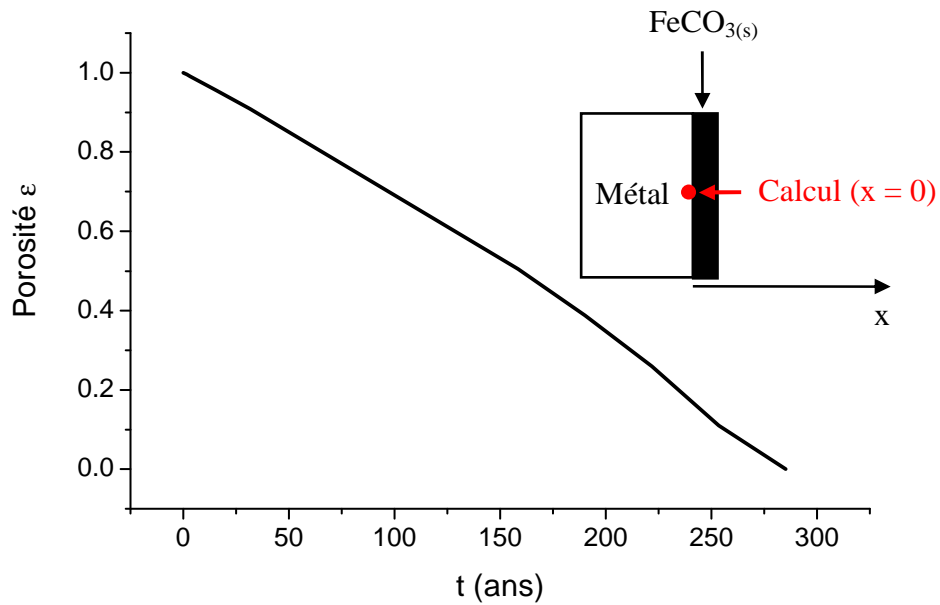


Figure A.4 : Porosité à l'interface métal/solution en fonction du temps (modèle Anox).

Lorsque la porosité est égale à 1 ($D_i \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), il n'y a pas de sidérite, ou alors la quantité de $\text{FeCO}_{3(s)}$ formée n'est pas assez importante pour modifier la porosité du milieu (Figure A.5 (a)). Au cours du temps, la quantité de sidérite augmente, conduisant à un abaissement des coefficients de diffusion sur une épaisseur de $600 \mu\text{m}$ à partir de la surface du

métal (Figure A.5 (b)). Cette couche de sidérite devient de plus en plus compacte au cours du temps (Figure A.5 (c)). Après 300 ans, le transport par diffusion est nul à l'interface métal/solution ($x = 0$). Une couche compacte de sidérite s'est formée (Figure A.5 (d)). Pour $0 < x \leq 600 \mu\text{m}$, le modèle rend compte d'une couche de sidérite formée de moins en moins poreuse au cours du temps.

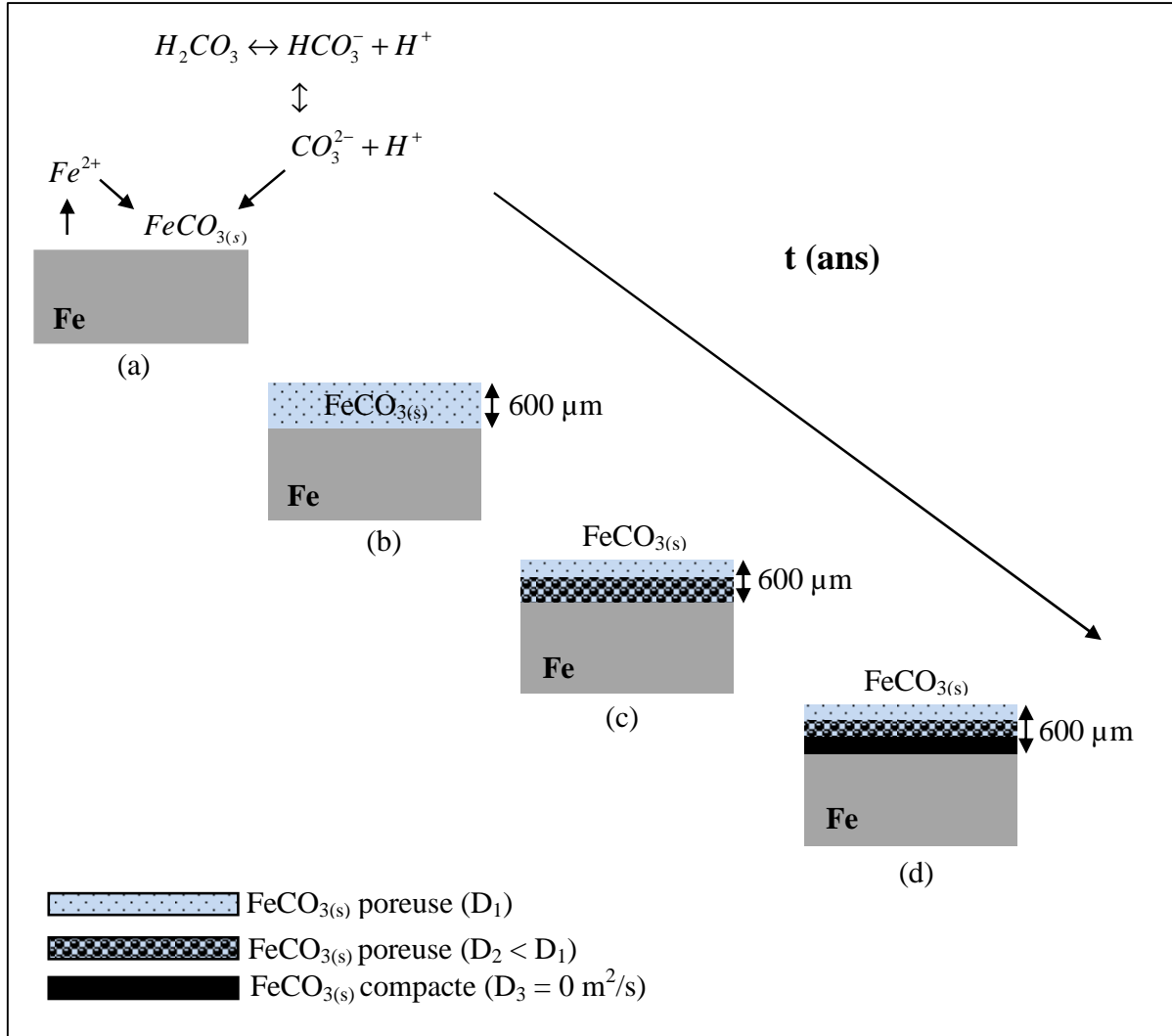


Figure A.5 : Schéma des étapes de formation de la couche de sidérite sur la surface métallique Porosité à l'interface métal/solution en fonction du temps (modèle Anox).

Ce modèle possède néanmoins deux limites actuellement :

- aucune porosité limite n'est imposée, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de corrosion jusqu'à une valeur *quasi* nulle. Dans ces circonstances, les mécanismes diffèrent et s'apparentent davantage aux processus de corrosion des systèmes passifs, comme dans le cas des bétons ;
- par ailleurs, comme pour les modèles précédents, la porosité induite par les produits de corrosion n'affecte pas directement la vitesse des réactions électrochimiques (pas de prise en compte d'un taux de recouvrement partiel de la surface de l'électrode).

A.3. Simulation des vitesses de corrosion uniforme

L'évolution du potentiel de corrosion et de la densité de courant anodique est représentée dans la Figure A.6.

Le potentiel de corrosion reste légèrement supérieur à - 0,9 V/ECS environ, comparable au potentiel de corrosion du fer en conditions désaérées.

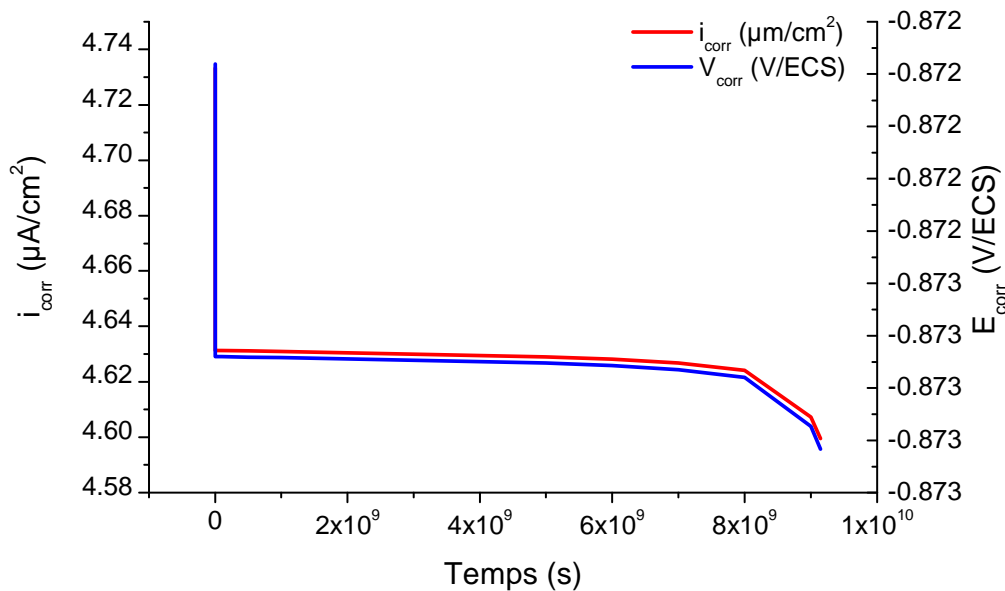


Figure A.6 : Evolution de la densité de courant (rouge) anodique et du potentiel de corrosion (bleu), (modèle Anox).

La densité de courant anodique ainsi que la vitesse de corrosion sont représentées dans la Figure A.7. La vitesse de corrosion diminue légèrement avec la sursaturation du milieu en $FeCO_{3(s)}$, à partir d'une porosité $\varepsilon < 1$, mais cette diminution est très faible. Lorsque le coefficient de porosité tend vers 0, la solution numérique diverge et le calcul est interrompu.

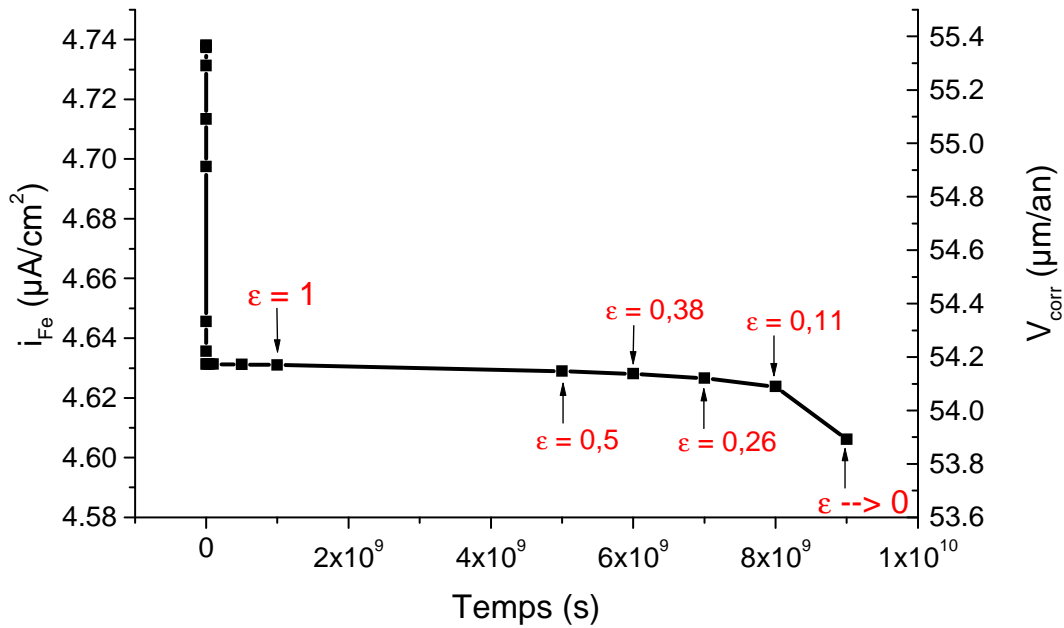


Figure A.7 : Evolution de la densité de courant anodique et de la vitesse de corrosion (modèle Anox).

La simulation ne permet donc pas d'accéder à la valeur de v_{corr} pour $\varepsilon = 0$. Mais à terme, on devrait aboutir à une vitesse de corrosion nulle car le transport par diffusion est totalement bloqué. La vitesse de corrosion est de l'ordre de $50 \mu m/an$. Les études en milieu argileux, sur des aciers recouverts de films peu poreux ont déterminé des vitesses de corrosion de quelques micromètres par an, voire quelques dixièmes de micromètres par an [9, 118]. La valeur simulée est donc un ordre de grandeur, voire deux ordres de grandeur au-dessus. Cet écart de vitesse de corrosion entre expériences et simulations numériques est vraisemblablement dû au fait que nous n'avons pas pris en compte le recouvrement de la surface par d'éventuels produits de corrosion, qui devraient induire une décroissance de la vitesse de corrosion dans le temps.

A.4. Bilan du développement de la modélisation de la corrosion généralisée en milieu carbonaté

En conditions anoxiques, le potentiel d'électrode, qui était de l'ordre de - 0,4 V/ECS en corrosion par couplage en présence d'oxygène, est d'environ - 0,9 V/ECS. La vitesse de corrosion uniforme est fortement atténuée (50 $\mu\text{m}/\text{an}$) par rapport aux vitesses de corrosion en milieu aéré. La diminution de la porosité ne se traduit que par une très faible diminution de la vitesse de corrosion en milieu anoxique, car le terme de recouvrement de la surface par les produits de corrosion n'est pas pris en compte dans l'expression du courant. Une incertitude demeure quant à la validité de la loi de vitesse de précipitation utilisée et de son influence sur la vitesse de propagation de la corrosion. Enfin, pour être complet, le modèle devrait envisager l'ajout de la réduction de l'eau en complément de celle du proton, et un coefficient de porosité minimal pour les couches d'oxyde formées.

REFERENCES

- [1] ANDRA, Inventaire national des matières et déchets radioactifs : En résumé, Référence 352 (2009).
- [2] ANDRA, La recherche sur la gestion des déchets radioactifs - Loi du 30 décembre 1991, *ed. C.I. Essentielles* 20 (1991).
- [3] ANDRA, Recherches et études sur le stockage et l'entreposage des déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue - Plan de développement, Projet HAVL, *ed. C. Sciences et Techniques* 306 (2007).
- [4] ANDRA, Dossier 2005 : les recherches de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, résultats et perspectives, *ed. C.I. Rapports* 265 (2005).
- [5] Matières et déchets radioactifs - Loi de programme du 28 juin 2006, (2006).
- [6] ANDRA, Dossier 2005 Argile : Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, (2005).
- [7] ANDRA, Dossier 2005 Argile : Tome Architecture et gestion du stockage géologique, *Ed. C.I. Rapports* 268 (2005).
- [8] IEER, Examen critique du programme de recherche de l'ANDRA pour déterminer l'aptitude de Bure au confinement géologique des déchets à haute activité et à vie longue, Rapport final, (2005).
- [9] E. C. Gaucher, C. Tournassat, F. J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge and S. Altmann, A robust model for pore-water chemistry of clayrock, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73 (2009), 6470-6487.
- [10] N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorenz and H. Rosswag, The influence of chloride on the kinetics of iron dissolution, *Electrochimica Acta* (6) 18 (1973), 421-425.
- [11] L. Felloni, The effect of pH on the electrochemical behaviour of iron in hydrochloric acid, *Corrosion Science* 8 (1968), 133-148.

- [12] A. Turnbull and A. T. May, Steady state electrochemical kinetics of BS 4360 50D structural steel in deaerated 3-5% NaCl solution of varying pH, *British Corrosion Journal* (3) 22 (1987), 176-181.
- [13] M. Vukovic, Anodic dissolution of Armco iron in 0.5 M H₂SO₄ in the presence of adsorbed chloride ions, *Hydrometallurgy* (3) 42 (1996), 387-398.
- [14] N. G. Smart, M. Gamboa-Aldeco and J. O. M. Bockris, Corrosion mechanisms of iron in concentrated acidic zinc chloride media, *Corrosion Science* (5) 34 (1993), 759-777.
- [15] M. Itagaki, M. Tagaki and K. Watanabe, Active dissolution mechanisms of iron using EIS with channel flow double electrode. Influences of chloride and fluoride ions *Electrochimica Acta* (7) 41 (1996), 1201-1207.
- [16] J. D. Kim and S. I. Pyun, The effects of applied potential and chloride ion on the repassivation kinetics of pure iron, *Corrosion Science* (7) 38 (1996), 1093-1102.
- [17] ISO8044, In *Corrosion des métaux et alliages - Termes principaux et définitions*.
- [18] M. Chek, *An Introduction to Corrosion Descriptive approach* (2003).
- [19] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque and H. Idrissi, Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, *Electrochimica Acta* 51 (2005), 172-180.
- [20] D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, D. Hill and T. Semerad, Corrosion in the Oil Industry, *Oilfield Review* (1994), 4-18.
- [21] M. Saheb, Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique, *Université Paris-Est, Paris* (2009), 198.
- [22] G. Ona-Nguema, G. Morin, Y. Wang, N. Menguy, F. Juillot, L. Olivi, G. Aquilanti, M. Abdelmoula, C. Ruby, J. R. Bargar, F. o. Guyot, G. Calas and G. E. Brown Jr, Arsenite sequestration at the surface of nano-Fe(OH)₂, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens*, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* (5) 73 (2009), 1359-1381.

- [23] Bourdoiseau, Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C : interaction sulfures / produits de corrosion, (Université de La Rochelle, 2011).
- [24] T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature, *Corrosion Science* (2) 14 (1974), 131-149.
- [25] P. Refait and J.-M. R. Génin, The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite, *Corrosion Science* (3) 39 (1997), 539-553.
- [26] F. King, Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay, In *Nagra Technical Report NTB 08-12*, (2008).
- [27] J. Chivot, Thermodynamique des produits de corrosion : fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr- H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température, ed. ANDRA. (2004) 141 p.
- [28] F. Gaben, Propriétés semi-conductrices de films passifs formés sur des aciers inoxydables : contribution à l'étude du couplage électrique transitoire lors de phénomènes de corrosion localisée métastables, (Université de Bourgogne, 1998).
- [29] F. King, Overview of a Carbon Steel Container Corrosion Model for a Deep Geological Repository in Sedimentary Rock, *NWMO TR-2007-01* (2007).
- [30] K. Videm, Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃, CO₂, and Cl, *Corrosion* (9) 49 (1993), 746-754.
- [31] D. Neff, Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, (Université de Technologie de Compiègne 2003).
- [32] F. Papillon, C. Bataillon, C. Musy, V. Michaud, M. Jullien, M. Libert, C. Pozo, L. Trotignon, J. C. Petronin, P. Trabac and P. Soreau, Expérience « Corrosion à 80°C » : synthèse et analyse des résultats, In *Rapport CEA NT SESD 00-13*, (2000).

- [33] C. Musy, C. Bataillon, P. Vigier and D. Besnard, Essai d'évaluation de la sensibilité de l'acier XC38 à la corrosion par piqûres en mélange argileux FoCa7 - eau granitique à 80°C en milieu réducteur sous 50 bars de pression, In *Rapport CEA RT-SCCME 597*, (2002).
- [34] C. Musy, P. Vigier, D. Besnard and A. Chenière, Essai d'évaluation de la sensibilité d'un acier peu allié à la corrosion localisée en mélange réducteur eau - argile à 80°C sous 50 bars, In *Rapport CEA NT-SCCME 212*, (2003).
- [35] J. W. Tester and H. S. Isaacs, Diffusional Effects in Simulated Localized Corrosion, *Journal of The Electrochemical Society* (11) 122 (1975), 1438-1445.
- [36] M. Pourbaix, The linear bilogarithmic law for atmospheric corrosion, *Atmospheric Corrosion* W.H. Aylor, (Ed.), J. Wiley and Sons, New York, pp.107-121 (1982).
- [37] G. P. Marsh, K. J. Taylor, S. M. Sharland and A. J. Diver, Corrosion of carbon steel overpacks for the geological disposal of radioactive waste, In *Rapport EC EUR13671*, (1991).
- [38] JNC, H12: Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan, *Japan Nuclear Cycle Development Institute* Supporting report 2 - Repository Design and Engineering Technology (2000).
- [39] B. Kursten and P. Van Iseghem, In situ corrosion studies on candidate container materials for the underground disposal of high-level radioactive waste in Boom clay In *Congrès Corrosion NACE, communication n°473*, (1999).
- [40] H. Ishikawa, A. Honda and N. Sasaki, Long life prediction of carbon steel overpack for geological isolation of high-level radioactive waste, in *Life Prediction of Corrodible Structures* Nace (1994).
- [41] G. P. Marsh and K. J. Taylor, An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal, *Corrosion Science* (3) 28 (1988), 289-320.
- [42] J.-M. Gras, Modélisation semi-empirique de la corrosion des aciers non alliés en situation de stockage, Actualisation du modèle EDF 1996. Rapport EDF R&D HT-40/01/004 (2001).
- [43] F. Foct and J.-M. Gras, (2002) Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal, in *Prediction of long term corrosion behaviour*

in nuclear waste systems, Cadarache, France, EFC series 36, D. Féron et D.D. Macdonald eds (2003), 91-102.

[44] F. Foct and P. Vigne, Estimation empirique de la cinétique de corrosion localisée des aciers non et faiblement alliés : évolution du facteur de piqûration, *Rapport EDF HT-29/03/013/A*. (2004).

[45] N. Tanaguchi, Current state and future prospects of methods for predicting the corrosion lifetime of container materials for geological disposal of high-level radioactive waste, *Corrosion Engineering* (4) 52 (2003), 235-248.

[46] J. Monnier, Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système, mécanismes et apport de la modélisation, (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, 2008).

[47] S. Reguer, Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation, (Université Paris sud, XI, 2005).

[48] T. Misawa, T. Kyuno, W. S. Taka and S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steel, *Corrosion Science* (4) 14 (1974), 279-289.

[49] H. Matthiesen, L. H. Rischel, D. Gregory and B. Sorensen, Corrosion of archaeological iron artefacts compared to modern iron at the waterlogged Nydam, Denmark, *Eurocorr Proceedings of the 2nd International Workshop "Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems"*, Publication Andra, Science and Technology Series (2004).

[50] V. Fell and J. Williams, Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton, England, English, *Proceeding of Metal* (2004), 17-27.

[51] E. Vega, Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes, (Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2004).

[52] A. B. Johnson and B. Francis, Durability of Metals From Archeological Objects, *Metal Meteorites and Native Metals*, Battelle pacific Northwest Laboratory PNL-3198 (1980).

- [53] W. Miller, R. Alexander, N. Chapman, I. McKinley and J. Smellie, Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes. 93-03, *Rapport Nagra* Amsterdam, Pays-Bas (1994).
- [54] G. P. Marsh, A. H. Harker and K. J. Taylor, Corrosion of carbon steel nuclear waste containers in marine sediment, *Corrosion* (7) 45 (1989), 579-589.
- [55] F. King, Mixed potential modelling of the corrosion of copper in the presence of sulphide, *Working Report - Posiva Oy - 2007-63* (2008).
- [56] F. King, M. Kolar and P. Maak, Reactive-transport model for the prediction of the uniform corrosion behaviour of copper used fuel containers, *Journal of Nuclear Materials* (1-3) 379 (2008), 113-141.
- [57] F. King, Theory Manual for the Copper Corrosion Model for Uniform Corrosion in Sedimentary Rock CCM-UC.1, *NWMO TR-2008-07* (2008).
- [58] F. King and M. Kolar, Theory manual for the steel corrosion model Version 1, *NWMO TR-2009-07* (2009).
- [59] S. Nesic, J. Postlethwaite and S. Olsen, An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions, *Corrosion* (4) 52 (1996).
- [60] M. Nordsveen, S. Nesic, R. Nyborg and A. Stangeland, A mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films - Part1: Theory and Verification, *Corrosion* (5) 59 (2003).
- [61] B. Malki, T. Souier and B. Baroux, Influence of the Alloying Elements on Pitting Corrosion of Stainless Steels: A Modeling Approach, *Journal of The Electrochemical Society* (12) 155 (2008), C583-C587.
- [62] J. R. Galvele, Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals, *Journal of The Electrochemical Society* (4) 123 (1976), 464-474.
- [63] A. Turnbull and J. G. N. Thomas, A Model of Crack Electrochemistry for Steels in the Active State Based on Mass Transport by Diffusion and Ion Migration, *Journal of The Electrochemical Society* (7) 129 (1982), 1412-1422.

- [64] J. C. Walton, A Mathematical modeling of mass transport and chemical reaction in crevice and pitting corrosion *Corrosion Science* (8/9) 30 (1990), 915-928.
- [65] J. A. Beavers and N. G. Thompson, Effect of Pit Wall reactivity on Pit Propagation in Carbon Steel, *Corrosion - NACE* (3) 43 (1987), 185-188.
- [66] A. Alavi and R. A. Cottis, The determination of pH, potential and chloride concentration in corroding crevices on 304 stainless and 7475 aluminium alloy, *Corrosion Science* (5) 27 (1987), 443-451.
- [67] S. M. Sharland, C. P. Jackson and A. J. Diver, A finite-element model of the propagation of corrosion crevices and pits *Corrosion Science* (9) 29 (1989), 1149-1166.
- [68] S. Scheiner and C. Hellmich, Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary, *Corrosion Science* (2) 49 (2007), 319-346.
- [69] P. C. Pistorius and G. T. Burstein, Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability, *Philosophical Transactions of The Royal Society* 341 (1992), 531-559.
- [70] G. T. Gaudet, W. T. Mo, T. A. Hatton, J. W. Tester, J. Tilly, R. C. Newman and H. S. Isaacs, Mass Transfer and Electrochemical Kinetic Interactions in Localized Pitting Corrosion *AIChE Journal* (6) 32 (1986), 949-958.
- [71] D. Landolt, *Traité des Matériaux : Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, (Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993).
- [72] J. Amri, E. Gulbrandsen and R. P. Nogueira, Propagation and Arrest of Localized Attacks in Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Acetic Acid, *Corrosion* (3) 66 (2010).
- [73] J. Han, B. N. Brown and S. Nesic, Investigation of the Galvanic Mechanism for Localized Carbon Dioxide Corrosion Propagation Using the Artificial Pit Technique, *Corrosion Science* (9) 66 (2010).
- [74] Z. Zhu, K. W. Sand and P. J. Teevens, A numerical study if under-deposit pitting corrosion in sour petroleum pipelines, *NACE* (2010).

- [75] N. J. Laycock and S. P. White, Computer Simulation of Single Pit Propagation in Stainless Steel under Potentiostatic Control, *Journal of The Electrochemical Society* (7) 148 (2001), B264-B275.
- [76] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely and K. Ogle, Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films, *Corrosion Science* (1) 53 (2011), 201-207.
- [77] J.-M. Lee, Numerical analysis of galvanic corrosion of Zn/Fe interface beneath a thin electrolyte, *Electrochimica Acta* (16) 51 (2006), 3256-3260.
- [78] P. Doig and P. E. J. Flewitt, A Finite Difference Numerical Analysis of Galvanic Corrosion for Semi-Infinite Linear Coplanar Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society* (12) 126 (1979), 2057-2063.
- [79] F. Thébault, Influence des éléments d'addition dans les nouveaux procédés de revêtements sur les mécanismes de protection des aciers zingués, (Université de Bourgogne, France, 2008).
- [80] Z. Y. Chen and R. G. Kelly, Computational Modeling of Bounding Conditions for Pit Size on Stainless Steel in Atmospheric Environments, *Journal of The Electrochemical Society* (2) 157 (2010), C69-C78.
- [81] S. Nesic, J. Cai and K.-L. J. Lee, A multiphase flow and internal corrosion prediction model for mild steel pipelines, In *Corrosion Paper 05556* (2005).
- [82] M. L. Johnson and M. B. Tomson, Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact CO₂ Corrosion In *Corrosion'91 Paper 268*, (1991).
- [83] E. W. J. van Hunnik, B. F. M. Pots and E. L. J. A. Hendriksen, The formation of protective FeCO₃ corrosion product layers in CO₂ corrosion *Corrosion'96 Paper 6* (1996).
- [84] H. Ha, C. Taxen, K. Williams and J. Scully, Effects of selected water chemistry variables on copper pitting propagation in potable water, *Electrochimica Acta* (17) 56 (2011), 6165-6183.
- [85] F. King and M. Kolar, An improved C-Steel corrosion model for the mixed-potential model for used fuel dissolution, *Supporting Technical Report* (2001).

- [86] D. W. Shoesmith, M. Kolar and F. King, A Mixed-Potential Model to Predict Fuel (Uranium Dioxide) Corrosion within a Failed Nuclear Waste Container, *Corrosion* (9) 59 (2003), 802-816.
- [87] Z. Zhang, D. Hinkson, M. Singer, H. Wang and S. Nesic, A Mechanistic Model of Top of the Line Corrosion, In *Corrosion'2007 Paper n°07556*, (2007).
- [88] J. W. Oldfield and W. H. Sutton, Crevice Corrosion of Stainless Steels I. A Mathematical Model, *British Corrosion Journal* (1) 13 (1978), 12-22.
- [89] S. M. Sharland and P. W. Tasker, A mathematical model of crevice and pitting corrosion — I. The physical model, *Corrosion Science* (6) 28 (1988), 603-620.
- [90] A. Turnbull and M. K. Gardner, Electrochemical polarization studies of BS 4360 50D steel in 3.5% NaCl, *Corrosion Science* (7) 22 (1982), 661-673.
- [91] R. F. Weiss, Solubility of nitrogen, oxygen, and argon in water and seawater, *Deep Sea Res.* (4) 17 (1970), 721-735.
- [92] S. Toshima and M. Nishijima, Kinetic study of oxygen reduction at a dropping mercury electrode, *Denki Kagaku* 36 (1968), 206.
- [93] J. O. M. Bockris and S. U. M. Khan, Surface Electrochemistry: a molecular level approach, *Plenum Press, New York* (1993), 335.
- [94] I. L. Rosenfel'd, Atmospheric corrosion of metals - Some questions of theory, In *1st Intern. Congr.Metal. Corros.*, (1962).
- [95] F. M. Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon and D. E. Cormack, Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer, *Corrosion*, 60 (2004) 736, *Corrosion* 60 (2004), 736.
- [96] B. Vuillemin, R. Oltra, R. Cottis and D. Crusset, Consideration of the formation of solids and gases in steady state modelling of crevice corrosion propagation, *Electrochimica Acta* (52) 27 (2007), 7570-7576.

- [97] R. Oltra, J.-L. Mousson, B. Vuillemin and R. Cottis, Use Of A General Purpose Finite Element Package For Modelling Of Crevice Corrosion, In *Corrosion Paper 04066*, (2004).
- [98] ANDRA, Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue - Tome 3 : Corrosion des matériaux métalliques, (2005).
- [99] Y. C. Tang and A. J. Davenport, Magnetic Field Effects on the Corrosion of Artificial Pit Electrodes and Pits in Thin Films, *Journal of The Electrochemical Society* (7) 154 (2007), C362-C370.
- [100] J. Soltis, D. Krouse and N. Laycock, Localised dissolution of iron in buffered and non-buffered chloride containing solutions, *Corrosion Science* (6) 53 (2011).
- [101] H. S. Isaacs and R. C. Newman, Local electrochemistry of pitting corrosion in stainless steels, (1984).
- [102] N. J. Laycock and R. C. Newman, Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials, *Corrosion Science* (10-11) 39 (1997), 1771-1790.
- [103] H. C. Kuo and D. Landolt, Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media, *Electrochimica Acta* (5) 20 (1975), 393-339.
- [104] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd Editions, John Wiley & Sons (2004).
- [105] M. J. Danielson, Transport of Salt Films on Nickel in 0.5N HCl, *Journal of Electrochemical Society* (6) 135 (1988), 1326-1332.
- [106] J.-M. Gras, Modélisation semi-empirique de la corrosion des aciers non alliés en situation de stockage, Actualisation du modèle EDF 1996. Rapport EDF R&D HT - 40/01/004, (2001).
- [107] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle and C. Allely, Investigation of Self Healing Mechanism on Galvanised Steels Cut Edges by Coupling SVET and Numerical Modeling, *Electrochimica Acta* 53 (2008), 5226-5234.
- [108] P. Combrade, *Communication privée* (2011).

- [109] U. R. Evans, The ferroxyl indicator in corrosion research, *The Metal Industry* (1926), 507-508.
- [110] J.-M. Gras, Life prediction for HLW containers - issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance, *Comptes Rendus Physique* (7-8) 3 (2002), 891-902.
- [111] S. Nesic, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review, *Corrosion Science* 49 (2007), 4308-4338.
- [112] J. K. Heuer and J. F. Stubbins, An XPS characterization of FeCO_3 films from CO_2 corrosion, *Corrosion Science* 41 (1999), 1231-1243.
- [113] J. L. Mora-Modenza and S. Turgoose, Fe_3C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO_2 systems under turbulent flow conditions, *Corrosion Science* (6) 44 (2002), 1223-1246.
- [114] E. B. Castro, J. R. Vilche and A. J. Arvia, Iron dissolution and passivation in K_2CO_3 - KHCO_3 solutions. Rotating ring disc electrode and XPS studies, *Corrosion Science* (1) 32 (1991), 37-50.
- [115] S. Nesic and K.-L. J. Lee, A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 3: Film Growth Model, *Corrosion* (7) 59 (2003).
- [116] G. H. Nancollas, The growth of Crystals in Solution, *Advances in Coll. ans Int. Sci.* 10 (1979), 215-252.
- [117] W. J. van Hunnik, B. F. M. Pots and E. L. J. A. Hendriksen, The formation of protective FeCO_3 corrosion product layers in CO_2 corrosion, In *Corrosion'96 Paper 6*, (1996).
- [118] E. Remita, Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO_2 dissous, In *Génie des procédés et haute technologie*, (Université Pierre et Marie Curie, 2007).

Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique

Les aciers au carbone prévus pour les ouvrages de stockage des déchets nucléaires hautement radioactifs sont principalement soumis à la corrosion généralisée. Néanmoins, en particulier durant la phase aérée, les conditions de stockage géologique, pourraient induire une attaque locale sévère, comme la corrosion par piqûres. L'évaluation de la durabilité de ces aciers sur l'échelle du millénaire nécessite une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion du fer, dans des milieux relatifs à ceux du stockage, ce que permet la modélisation.

Dans cette étude, les modèles ont conduit à simuler numériquement, par la Méthode des Eléments Finis, la propagation d'une piqûre sur du fer en milieu chloruré. Chaque simulation repose sur la résolution de l'équation de Nernst-Planck, décrivant les phénomènes de transport et les réactions des espèces chimiques en solution.

Pour les modèles conservatifs, la piqûre est activée par un potentiel imposé au métal. A partir de différentes études paramétriques (géométrie, environnement...), les simulations ont permis de classer, par ordre de sévérité, les facteurs critiques responsables d'un accroissement ou d'une inhibition de la vitesse de corrosion localisée.

Les essais sur des électrodes occluses appelées « lead-in-pencil », reproduisant la chimie locale du milieu, confirment que le confinement favorise la précipitation d'un film salin sur le métal. Son rôle sur le changement de la vitesse de transport des espèces électroactives a été identifié.

Enfin, la simulation de situations de couplage entre la piqûre et la surface cathodique externe ont permis de décrire l'évolution de la vitesse de corrosion localisée en milieu aéré et en potentiel libre.

L'ensemble de ces résultats démontre que la chute ohmique dans la piqûre est le facteur contrôlant sa progression. Dans la majorité des cas, toute augmentation de cette chute ohmique (due à la précipitation, au confinement ou à l'augmentation du rapport des surfaces cathodique/anodique), conduit à une vitesse de corrosion plus rapide des surfaces externes. Ce phénomène est qualifié d'évasement dans cette thèse. La croissance en profondeur, pour une vitesse d'oxydation dépendante du pH, reste à confirmer.

Pour prédire le comportement à long terme du fer vis-à-vis de la piqûration, y compris en conditions anoxiques, de nouvelles modélisations numériques sont nécessaires. Dans le cas du stockage, la détermination plus précise de l'environnement, des lois de dissolution et de précipitation, en tenant compte de l'influence des phases solides, est indispensable pour envisager une comparaison entre les vitesses de corrosion localisée et généralisée.

Mots-clés : corrosion par piqûres, fer, modélisation, méthodes des éléments finis, chute ohmique, évasement, couplage, précipitation, confinement, électrodes occluses.

Modeling and numerical simulation of the propagation of pitting corrosion of iron in chlorinated medium: contribution to the evaluation of the durability of carbon steels in geological storage conditions

Carbon steels selected for high level nuclear waste containers would be mainly sensitive to general corrosion. Nevertheless storage conditions, especially in aerated stage, could induce local damages which can be regarded as a "pitting" phenomenon. Understanding the corrosion mechanisms of iron in environment such as storage is essential to predict the durability of carbon steels. Modeling is the current approach to perform this purpose.

From models of this study, the propagation of a pit on iron in chlorinated medium has been numerically simulated by Finite Element Method. Each simulation consists of resolving the Nernst-Planck equation describing the transport phenomenon and the reactions of chemical species in solution.

For conservative models, pit is activated by imposing a potential on metal. Thanks to different parametric studies (geometry, environment...), simulations have permitted to classify, by severity order, the factors responsible of the increase or the inhibition of the localized corrosion rate.

Occluded (called « lead-in-pencil ») electrodes simulating the local chemistry of the environment have been performed. Results from electrochemical experiments confirmed that the confinement favors the formation of a salt film on iron. His role on the evolution of the rate of the transport of electroactive species has been identified. Finally, the simulation of galvanic coupling between pit and surrounding cathodic surface has permitted to describe the evolution of the localized corrosion rate in aerated medium and for free corroding conditions.

All results have demonstrated that the ohmic drop inside the pit is the most important factor controlling his growing. In most study cases, any augmentation of this ohmic drop (due to precipitation, confinement or increase of the cathodic/anodic surfaces ratio), leads to a faster corrosion rate of the surrounding surface. This phenomenon is called "opening" to define the lateral expansion of the pit observed in the thesis. The progression at the pit bottom for a pH-dependant oxidation rate is still to confirm.

New numerical models are now needed to the long term prediction of the iron behavior during pitting, including in anoxic medium. In the storage application, the accurate determination of the environment conditions, dissolution and precipitation laws, with respect of solid phases influence in the model, will be critical to predict the ratio between localized and general corrosion.

Keywords: pitting corrosion, iron, modeling, Finite Element Method, ohmic drop, opening of the defect, coupling, precipitation, confinement, occluded electrodes.